OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Nr. 200

ÜBER KATALYSE

VON

WILHELM OSTWALD

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H.
LEIPZIG

OSTWALD'S KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

begründet von

WILHELM OSTWALD

fortgeführt von

A. v. OETTINGEN

Neu herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD

1923

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

LEIPZIG

ÜBER KATALYSE

VON

WILHELM OSTWALD

Herausgegeben von

G. BREDIG - KARLSRUHE i. B.

1923
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

Okl. 200



WILHELM OSTWALD
ZUM
70. GEBURTSTAG

2. SEPTEMBER 1923



INHALT

Vorwort.[1]

Von G. Bredig.

Wilhelm Friedrich Ostwald wurde am 2. Sept. (21. Aug.) 1853 in Riga als Sohn des angesehenen Böttchermeisters Gottfried Wilhelm Ostwald geboren. Er besuchte das dortige Realgymnasium und bezog 1872 mit dem Zeugnis der Reife die Universität Dorpat, um Chemie zu studieren. Unter seinen dortigen Lehrern sind namentlich der Mineraloge J. Lemberg, der Chemiker Carl Schmidt und der Physiker A. v. Oettingen zu nennen. Schon frühzeitig ist ihm eine große Selbständigkeit und Schnelligkeit der wissenschaftlichen Entwickelung eigen gewesen. Nach dem 1875 erledigten „Kandidaten"-Examen wurde Ostwald Assistent des Physikers A. v. Oettingen, 1877 erwarb er mit einer Arbeit, betitelt „Volumchemische Studien über Affinität", den Magistergrad und damit die Venia legendi an der Universität Dorpat. 1878 promovierte Ostwald daselbst mit der Dissertation „Volumchemische und optisch-chemische Studien", auch hielt er bereits eine Vorlesung „über chemische Verwandtschaftslehre". Seine volumchemischen Bestimmungen der „Avidität" der Säuren in der genannten Abhandlung (Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 16, 385 [1877]) haben später für Arrhenius zu dessen ersten grundlegenden Arbeiten über die Rolle der elektrischen Leitfähigkeit in der chemischen Verwandtschaftslehre wichtiges Material geliefert (vgl. Klassiker Nr. 160, S. 101 u. f., Ostwalds Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl., II [1], S. 649). 1880 wurde er Assistent des Chemikers Carl Schmidt. 1881 an das Rigasche Polytechnikum als Professor der Chemie berufen, entfaltete W. Ostwald bereits hier eine sehr erfolgreiche Tätigkeit als Forscher, Lehrer und Leiter des dortigen chemischen Laboratoriums. Während jener Zeit entstand die erste Auflage seines berühmten „Lehr-

[1] Vergl. P. Walden: „Wilhelm Ostwald", Leipzig, Engelmann 1904. J. H. van't Hoff: „Friedrich Wilhelm Ostwald", Zeitschr. f. physikal. Chemie 46, S. V. 1903. „W. Ostwald" in R. Schmidts Philosophie d. Gegenwart in Selbstdarstellungen IV, S. 127 (Leipzig 1923).

buches der allgemeinen Chemie", durch welches zum ersten Male die Bedeutung der sogenannten „Physikalischen Chemie" als die einer äußerst wichtigen, selbständigen Wissenschaft offenbar wurde. Insbesondere führte das Werk, im zweiten Bande betitelt „Verwandtschaftslehre", den Nachweis, daß „das Gesetz der Massenwirkung, die mechanische Wärmetheorie und die kinetische Molekulartheorie alle zu den gleichen allgemeinen und besonderen Formeln der chemischen Mechanik führen und dem Gebäude derselben eine dreifache Sicherheit gewähren", und daß „sich eine Theorie der chemischen Verwandtschaft gegenwärtig schon in weitem Umfange durchführen läßt". Auch Stöchiometrie, Thermochemie, Photochemie, Elektrochemie, Atomgewichtsbestimmung und andere wichtige Gebiete fanden darin eine ungewöhnlich gründliche, kritische und neuartige Bearbeitung, so daß dieses Werk in vieler Beziehung äußerst anregend wirkte und der nunmehr beginnenden Entfaltung der physikalischen Chemie erst eigentlich den Boden geschaffen hat. Im Laboratorium zu Riga entstand auch bereits ein großer Teil von Ostwalds grundlegenden Arbeiten, welche im Journal für praktische Chemie und später noch zum Teil in der Zeitschrift für physikalische Chemie unter dem Titel „Studien zur chemischen Dynamik", „Chemische Affinitätsbestimmungen", „Elektrochemische Studien" erschienen sind.

Im Jahre 1887 begründete Wilh. Ostwald in Gemeinschaft mit J. H. van't Hoff die weltberühmt gewordene und nun bereits in mehr als 100 Bänden vorliegende „Zeitschrift für physikalische Chemie".

Im gleichen Jahre folgte er einem Rufe auf den Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Universität Leipzig als Nachfolger von Gustav Wiedemann, wo er nicht nur über „Allgemeine und physikalische Chemie", sondern auch über „anorganische Experimentalchemie" u. a. Vorlesungen hielt. Der Hauptvorzug seiner Vorlesungen war die Fülle von Anregung zu neuen Forschungen, welche seinen zahlreichen, aus aller Welt zusammenströmenden Schülern darin geboten wurde und ihr lehrreicher, kritischer und doch stets vorausschauender Standpunkt. Noch größere und geradezu begeisternde Anziehungskraft übte seine Tätigkeit als Leiter des physikalisch-chemischen Institutes der Leipziger Universität aus, das alsbald für die physikalische Chemie ein ebensolcher Sammelpunkt zahlreicher Mitarbeiter und Schüler wurde, wie einst für die organische Che-

mie das Laboratorium Liebigs in Gießen. Namhafte Forscher, Hochschullehrer und Techniker des In- und Auslandes sind aus Ostwalds Laboratorium hervorgegangen oder haben wenigstens einige Zeit dort gearbeitet und Anregungen für ihr ganzes Leben empfangen. Nachdem Ostwald als erster besonders die neuen Ideen von Arrhenius über den Zusammenhang von elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Wirkung in seinen tätigen und wirksamen Schutz genommen hatte, wurde sein Laboratorium der Boden, auf welchem die Elektrochemie, insbesondere durch die grundlegenden Forschungen von Arrhenius, Nernst (Elektromotorische Wirksamkeit der Ionen), Le Blanc (Polarisation) u. a., zu einer exakten Wissenschaft ausgebaut worden ist. Hiervon gibt z. B. die gleichzeitig entstandene zweite Auflage seines „Lehrbuches der allgemeinen Chemie" im Bande II (1) deutliche Kunde. Gleichzeitig wurden hier zahlreiche erfolgreiche Untersuchungen auf dem Gebiete der von van't Hoff (diese Klassiker Nr. 110) geschaffenen „Theorie der Lösungen" und der chemischen Gleichgewichte ausgeführt, hier entstanden E. Beckmanns bekannte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, vor allem aber die wichtigen Anwendungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie sowie der Lehre vom Gleichgewicht und von der Reaktionsgeschwindigkeit auf viele chemische Fragen. Hier entstand unter anderen auch Ostwalds berühmtes Buch „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie", das zuerst dieses Gebiet zu einem rationellen gemacht hat. In jenem Kreise ergaben sich außerdem auch wichtige Anwendungen der physikalischen Chemie auf Biologie und Medizin, wie z. B. die Untersuchungen von Th. Paul und B. Krönig über die chemischen Grundlagen der Lehre von der Giftwirkung und Desinfektion, hier entstanden R. Luthers photochemische Untersuchungen, H. Freundlichs kapillarchemische Forschungen. — Ostwald ist auch einer der hervorragendsten Gründer der einstigen „Deutschen elektrochemischen Gesellschaft", welche auf seine Anregung jetzt den Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie" führt und die „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie" herausgibt.

Von W. Ostwalds eigenen Forschungsergebnissen sind aus jener Zeit besonders zu nennen: die erste rationelle Ableitung aus dem Massengesetz und der experimentelle Beweis der Verdünnungsfunktion für den elektrolytischen Dissoziations-

grad und damit für die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten, die daran sich anschließenden ausgedehnten Messungen der „Affinitätskonstanten" zahlreicher Säuren in Beziehung zu ihrer Zusammensetzung und Konstitution, seine Arbeiten über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, über die „Ionendissoziation des Wassers", seine „Studien zur Kontaktelektrizität", „über Tropfelektroden", über die „Farbe der Ionen", über die „Thermochemie der Ionen", über „rotes und gelbes Quecksilberoxyd", über „Übersättigung und Überkaltung" und über anderes mehr, welche alle in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" erschienen sind. Zu ihnen muß man auch die zahlreichen Veröffentlichungen seiner Schüler hinzuzählen, an die er seine Ideen geradezu verschwenderisch und selbstlos austeilte. Nachdem er in Leipzig im Herbst 1897 ein neues, von ihm erbautes Institut bezogen hatte, wandte sich Ostwald mit seinen Schülern erneut einem Gebiete zu, auf dessen Bedeutung er schon früher hingewiesen hatte, nämlich dem der chemischen Katalyse. Hierüber sind ebenfalls zahlreiche Arbeiten aus dem Leipziger Institute hervorgegangen. Im Jahre 1909 erhielt Ostwald denn auch für seine Verdienste um die Erforschung der katalytischen Erscheinungen den Nobel-Preis. Durch die Beschäftigung mit katalytischen Erscheinungen wurde Ostwald auf das welt- und volkswirtschaftlich wichtige Stickstoffproblem geführt, dessen ungeheure Bedeutung er sofort mit größter Klarheit als einer der ersten betont hat (Schwäbischer Merkur 1903).[1] Im Anschluß hieran hat er Grund gelegt zu der heutigen, für Deutschland besonders wichtigen Großindustrie, welche Salpetersäure durch Oxydation von Ammoniak auf katalytischem Wege erzeugt. Auch für die Synthese des Ammoniaks selbst aus Wasserstoff und Luftstickstoff hat er den von andern später so erfolgreich beschrittenen katalytischen Weg wenigstens versucht. Ein ebenfalls auf Katalyse beruhendes graphisches Reproduktionsverfahren, die „Katatypie", wurde in jener Zeit von ihm gemeinsam mit O. Gros (1902) erfunden.

Einem so vielseitigen und umfassenden Geiste konnte aber auf die Dauer die alleinige Betätigung als akademischer Lehrer auf dem Gebiete der Chemie nicht genügend Raum und Befriedigung bieten. So sehen wir denn Wilh. Ostwald um die

[1] Vergl. Ostwald, Abhandl. u. Vorträge. Leipzig 1904. S. 326.

Wende des Jahrhunderts und ungefähr im 5. und 6. Jahrzehnt seines Lebens sich immer mehr andern und allgemeineren Aufgaben zuwenden. Seine originelle und erfolgreiche Lehrbegabung hatte schon frühzeitig das Bedürfnis nach einer Neugestaltung des Chemieunterrichts an den Hoch- und Mittelschulen erkannt, der namentlich auf anorganischem Gebiete in veralteten Formen zu erstarren drohte. Seine „Grundlinien der anorganischen Chemie“ haben hier entschieden viele neue Anregungen gebracht und in den Aufbau des Chemieunterrichts eine erheblich größere Klarheit, Folgerichtigkeit und schärfere Trennung von Beobachtung und Hypothese eingeführt. Dies konnte nur geschehen dank der besonderen historischen, psychologischen und logischen Vertiefung, welche Ostwald stets im Unterricht angestrebt hat. Ihr verdankt man nicht nur die Herausgabe von „Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften“ in nunmehr bereits mehr als 200 Bändchen, sondern auch das sehr lesenswerte Werk „Werdegang einer Wissenschaft (Leitlinien der Chemie)“. In diesem Buche tritt „die allmähliche Ausgestaltung und Reinigung der allgemeinen Begriffe viel mehr in den Vordergrund als die Erforschung einzelner Tatsachen“ und wird so „nicht nur ein Beitrag der Geschichte der Chemie, sondern ein solcher zur allgemeinen Wissenschaftsgeschichte“ in mustergültiger Weise geliefert. Ostwald sucht eine „Physiologie“ der wissenschaftlichen Kultur und ihrer führenden Männer zu entwickeln. Zu diesem Zwecke schrieb er auch das klassische Buch „Große Männer“, Bd. I, für deren Entwickelung und Lebensgang er darin die psychophysischen Bedingungen studiert und klarlegt. So schuf Ostwald eine neue Art der biographischen Geschichtschreibung in der Chemie, die nicht nur Studien der Natur „gesehen durch ein Temperament“, also Kunstwerke aus seiner Feder lieferte, sondern auch zugleich neue wichtige pädagogische Winke gab. Ebenso nimmt er wiederholt das Wort in den Fragen der Jugenderziehung und wendet er sich lebhaft gegen Übertreibungen ihrer sogenannten humanistischen Richtung („Wider das Schulelend“). Immer mehr tritt in den letzten Jahrzehnten die Beschäftigung Ostwalds mit allgemeineren Fragen, also auch solchen der Weltanschauung, in den Vordergrund. In seinen „Vorlesungen über Naturphilosophie“ gibt er die „Skizze einer energetischen Naturphilosophie“, die viel Beachtung, aber auch viel Widerspruch gefunden hat. Bekannt ist sein ethischer Grundsatz: „Vergeude keine

Energie, verwerte sie!“, der jedenfalls für Einzelmenschen und Völker sehr beherzigenswert ist. Zugleich gab er die „Annalen der Naturphilosophie“ heraus. Diese seine philosophische Entwickelung führte ihn zum Monismus, als dessen Vertreter er eine Zeitlang Nachfolger von Ernst Haeckel im Vorsitz des Deutschen Monistenbundes war und die vielgelesenen „Monistischen Sonntagspredigten“ schrieb. Durch jenen „energetischen Imperativ“ wurde Wilh. Ostwald auch zu einem wissenschaftlich begründeten Pazifismus und Internationalismus geführt. Frühzeitig hatte er vor den Gefahren eines Weltkrieges gewarnt, der für seine Ideale eine schmerzliche Prüfung geworden ist. Auch hatte er frühzeitig die ungeheure Energievergeudung erkannt und bekämpft, die in der Verschiedenheit der Völkerverkehrssprachen und in der unnützen internationalen Zerklüftung der technischen Mittel des Verkehrs, der Industrie und der Wissenschaften liegt. Ein überzeugter Vertreter deutscher Kultur, ist er gleichzeitig begeisterter Vorkämpfer für eine Weltsprache (Ido), für Weltformate („Brücke“), für ein Weltmünzsystem und andere Ideale einer geeinten Menschheit. Die internationale Organisation der Wissenschaft betrachtet er als die erste Stufe auf dem Wege zu einer besseren Welt, und er betont mit Recht, daß hierin die Chemie schon am weitesten vorbildlich vorgeschritten war. Für die internationale wissenschaftliche Organisation (Forschungsinstitute, Kartotheken, Bücherformate, wissenschaftliche Gesellschaften und Kommissionen usw.) hat er in seinem Buche „Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft“ (Bd. I des neuen von ihm mit Drucker begonnenen „Handbuches der allgem. Chemie“, Leipzig 1919) wertvolle Winke gegeben. — Von der großen Mannigfaltigkeit seiner Ideenwelt zeugen auch seine Bücher: „Abhandlungen und Vorträge“ (Leipzig 1904), „Die Forderung des Tages“ (Leipzig 1910), „Der energetische Imperativ“ (Leipzig 1912). —

In letzter Zeit hat Wilh. Ostwald wieder einem speziellen wissenschaftlich-technischen Gebiete seine volle Kraft gewidmet, nämlich der schon von Goethe so viel umworbenen Farbenlehre. Die Probleme derselben reichen bekanntlich ebenso in die Physiologie der Sinnesempfindungen wie in die der Physik hinein. Es ist Ostwald gelungen, von beiden Standpunkten aus eine wissenschaftlich wohlbegründete und für die Zwecke der Industrie und der Kunst geeignete Kennzeichnung der Farben zu

geben. Er hat einen großartigen „Farbenatlas“ herausgegeben, Methoden und Apparate zur Messung der Farben ausgearbeitet und seine Lehre in verschiedenen Büchern („Farbenfibel“, „Farbschule“, „Farbenlehre“) erläutert. Auch für die „Harmonie der Farben“ hat er Grundsätze aufgestellt. — Neuerdings beschäftigt er sich mit der Harmonie der Form, die er mit den Gesetzen der Kristallographie in Zusammenhang bringen will.

Seit dem Jahre 1906 hat Wilh. Ostwald sein Lehramt an der Universität Leipzig niedergelegt und lebt als freier Gelehrter, Forscher und Schriftsteller auf seinem Landhaus „Energie“ in Großbothen bei Leipzig.

Die Auswahl von Abhandlungen Wilh. Ostwalds, welche sich für eine „Klassiker“-Ausgabe eignen, war nicht leicht, denn seine wirklich klassischen Werke sind vielmehr das große grundlegende „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ sowie seine zahlreichen anderen Bücher, ferner seine bahnbrechende Tätigkeit für Begründung, Organisation und Verbreitung der neuen Wissenschaft von der „physikalischen Chemie“, wozu auch sein selbstloses und mannhaftes Eintreten für die Entdeckungen und Theorien eines Arrhenius, van't Hoff und Nernst und namentlich seine weltumspannende Tätigkeit als Lehrer gehört. Immerhin sind die in diesem Bändchen herausgegebenen Abhandlungen Ostwalds charakteristisch genug. Die erste derselben, „Definition der Katalyse“ (S. 17), war eigentlich nur eines der zahlreichen berühmten Referate, durch welche Ostwald in der von ihm begründeten und geleiteten „Zeitschrift für physikalische Chemie“, ähnlich wie früher Berzelius in seinen „Jahresberichten“, die Wissenschaft jahrzehntelang durch Kritik und Lehre befruchtet hat. Dieses „Referat“ war die erste klare Darlegung, daß Katalyse nichts anderes ist als die Geschwindigkeitsänderung eines an sich bereits freiwillig verlaufenden Vorganges. Hiermit hat Ostwald zum ersten Male eine einfache und exakte Begriffsbestimmung und dementsprechende experimentell zugängliche Fragestellung (siehe übrigens auch Zeitschr. f. physikal. Chem. **2,** 139 [1888]; **19,** 160 [1896]; **29,** 190 [1899]; Grundriß d. allgem. Chem. [3. Aufl.] 514; Werdegang einer Wissenschaft [2. Aufl.] 275) für dieses durch viele unklare Hypothesen verdunkelte, aber gerade durch die neuere Entwickelung von Wissenschaft und Industrie als besonders wichtig erwiesene Gebiet geschaffen. — Die zweite „Notiz über das elektrische Leitvermögen der Säuren“ (S. 19) stand

an der Schwelle seiner rastlosen und erfolgreichen Tätigkeit für Ausbau und Verbreitung der Ionentheorie, und in dem auf S. 23 u. f. abgedruckten Vortrage auf der Hamburger Naturforscherversammlung gab Ostwald den Fachgenossen einen kurzen Überblick über das von ihm unter vergessenen Trümmern zu neuem, fruchtbarem Leben wiedererweckte Feld der „Katalyse". In Lehre und Forschung hat Ostwald jahrzehntelang unermüdlich die Bedeutung der Katalyse für die chemische und für die biologische Wissenschaft und besonders auch für die chemische Großindustrie hervorgehoben. Nicht nur auf letzterem Gebiete hat sich diese seine Voraussagung glänzend bewahrheitet (wie z. B. in der großartigen deutschen Schwefelsäure- und Stickstoffindustrie, bei Schwefelsäure-, Ammoniak- und Salpetersäurefabrikation, Fetthärtung, Naphthalinhydrierung [„Tetralin"], Aldehyd-, Essigsäure-, Alkohol-, Aceton- und Kautschukherstellung und vielen anderen technischen Zweigen. Vgl. Ullmann, Encyclopaedie d. techn. Chemie **6**, 683; **10**, 280; **9**, 659, 431; **5**, 341), sondern auch auf dem Gebiete der Enzymforschung, wo bisher allein die katalytische Wirkung die einzige Führerin bei allen Versuchen sein konnte.

Definition der Katalyse.

Von Wilh. Ostwald.

Aus einem Referate desselben in Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 15, S. 706 (Leipzig 1894) über eine Abhandlung von F. Stohmann.

Wenn sich der Ref. vor die Aufgabe gestellt sähe, die Erscheinungen der Katalyse allgemein zu kennzeichnen, so würde er etwa den folgenden Ausdruck als den entsprechenden ansehen:

Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.

Hierzu wären dann noch folgende Erläuterungen zu geben:

Es gibt zahllose Stoffe oder Zusammenstellungen von Stoffen, welche an sich nicht beständig, sondern in langsamer Umwandlung begriffen sind und uns nur deshalb beständig erscheinen, weil ihre Umwandlung so langsam erfolgt, daß sie uns während der im allgemeinen kurzen Beobachtungszeit nicht auffällig wird. Solche Stoffe oder Systeme erlangen nun häufig eine beschleunigte Umsetzungsgeschwindigkeit, wenn gewisse fremde, d. h. für die Reaktion an sich nicht erforderliche Stoffe zugegen sind. Diese Beschleunigung erfolgt ohne Änderung der allgemeinen Energieverhältnisse, da man sich nach abgelaufener Reaktion die fremden Stoffe wieder aus dem Reaktionsgebiet entfernt denken kann, so daß die bei dem Zusatz etwa verbrauchte Energie bei der Entfernung wieder gewonnen wird oder umgekehrt. Immer aber müssen diese Vorgänge, wie alle natürlichen, in dem Sinne erfolgen, daß die freie Energie des ganzen Gebildes abnimmt.

Es ist daher irreführend, die katalytische Wirkung wie eine Kraft anzusehen, welche etwas hervorbringt, was ohne den katalytisch wirkenden Stoff nicht stattfinden würde; noch weniger darf man eine Arbeitsleistung des letzteren annehmen. Zum Verständnis der Erscheinung wird es vielleicht beitragen, wenn ich noch besonders darauf hinweise, daß in dem Begriff der chemischen Energie der der Zeit nicht enthalten ist; wenn also die chemischen Energieverhältnisse so gegeben sind, daß ein be-

stimmter Vorgang eintreten muß, so ist dadurch nur Anfangs- und Endzustand, sowie die ganze Reihe von Zwischenzuständen gegeben, welche durchlaufen werden müssen, keineswegs aber die Zeit, binnen deren dies Durchlaufen erfolgen muß. Diese Zeit ist hier von Bedingungen abhängig, welche außerhalb der beiden Hauptsätze der Energetik liegen. Die einzige Energieform, welche die Zeit in ihrer Definition enthält, ist die kinetische Energie, die der Masse und dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional ist. Alle Fälle, in denen diese Energie ständig mitwirkt, sind demnach zeitlich völlig bestimmt, wenn die Bedingungen gegeben sind; alle Gebilde aber, in denen die Bewegungsenergie nicht diese Rolle spielt, sind zeitlich frei, d. h. sie können ohne Verletzung der Energiegesetze in beliebiger Zeit erfolgen. Die katalytischen Vorgänge sind nun erfahrungsgemäß solche, für welche die letztere Eigenschaft zutrifft; die Existenz katalytischer Vorgänge ist mir daher ein bindender Beweis, daß die chemischen Vorgänge sicher nicht kinetischer Natur [11] sein können.

W. O.

Notiz über das elektrische Leitungsvermögen der Säuren.

Von Wilh. Ostwald[1].

Aus: Journal für praktische Chemie; N. F. Band 30, S. 93, 94, 95.
Leipzig, 1884. Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Da nach dem Faradayschen Gesetz jedes elektrolytische Atom[2] unabhängig von seiner Natur eine gleiche Elektrizitätsmenge transportiert, so ist das Leitungsvermögen für Elektrizität, eine gleiche Zahl von elektrolysierbaren Molekülen vorausgesetzt, nur abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen den Transport ausführen. Diese aber hängt wieder, der von Clausius entwickelten Theorie der Elektrolyse gemäß, wesentlich von der Fähigkeit der Elektrolyte ab, ihre Ionen auszutauschen. Von dieser Fähigkeit wird nun auch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen bedingt. In meinen Studien zur chemischen Dynamik[1] habe ich gezeigt, daß die Geschwindigkeiten irgendwelcher unter dem Einfluß von Säuren verlaufender Reaktionen untereinander proportional sind, so daß sie durch eine bestimmte Eigenschaft jeder speziellen Säure bedingt erscheinen, welche ich ihre Affinitätsgröße genannt habe; es liegt somit der Schluß nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten dem elektrischen Leitungsvermögen der Säuren proportional sind[3].

Zur experimentellen Prüfung dieser Anschauung habe ich seit einem halben Jahre Vorarbeiten gemacht, die indessen durch andere Arbeiten vielfach unterbrochen wurden. Inzwischen ist durch eine Ideenreihe, die auf anderem Wege zu einem gleichen Resultat führt, Herr Svante Arrhenius zu ähnlichen Versuchen geleitet worden und hat dieselben sowie eine aus ihnen entwickelte, sehr beachtenswerte Theorie der chemischen Verwandtschaft in zwei Abhandlungen[4] veröffentlicht[2]. Dem Autor dieser Abhandlungen, die zu dem Bedeutendsten gehören, was

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 1 (1883); 28, 449 (1883).
[2] Bijhang till K. Svensk. Vet.-Ak. Hand. Bd. 8, No. 13 & 14 (1884).

auf dem Gebiet der Verwandtschaftslehre publiziert worden ist, kommt nicht nur die Priorität der Publikation, sondern auch die der Idee zu; denn obwohl mir die Wahrscheinlichkeit von Beziehungen zwischen den Affinitätsgrößen und den Leitungsfähigkeiten seit der Veröffentlichung von Kohlrauschs grundlegenden Arbeiten über die letzteren nahegetreten war, habe ich die oben mitgeteilten Überlegungen erst machen können, nachdem ich die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen erkannt hatte, d. h. seit etwa einem halben Jahre. Nun ist aber die Arbeit von S. Arrhenius bereits am 6. Juni 1883 der schwedischen Akademie vorgelegt worden; veröffentlicht wurde sie, wie es scheint, etwa im Mai dieses Jahres; zu meiner Kenntnis gelangte sie im Juni dieses Jahres, als der Verfasser die Freundlichkeit hatte, sie mir zuzuschicken.

Ich gebe diese Einzelheiten, um, indem ich die Unabhängigkeit meiner Bestrebungen auf diesem Gebiete von Arrhenius' Arbeiten darlege, nicht in den Schein einer unmotivierten Prioritätsreklamation zu geraten. Anderseits ist aber die Angelegenheit bedeutend genug, um die Veröffentlichung meinerseits inzwischen angestellter Versuche zu rechtfertigen, durch welche das nicht eben erhebliche Vergleichsmaterial, welches dem schwedischen Forscher zu Gebote stand, sehr beträchtlich erweitert wird. Ich hebe gleich hervor, daß die Proportionalität zwischen dem elektrischen Leitungsvermögen und den Konstanten der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen sich in weitem Umfange bestätigt hat, so daß die Bestimmung des ersteren sich den allgemeinen Methoden der Affinitätsbestimmung gleichwertig anreiht.

Meine Versuche habe ich an normalen Säurelösungen nach der vorzüglichen Methode von Kohlrausch[1] mit den Wechselströmen eines kleinen Induktoriums und dem Telephon ausgeführt. Da es sich um vergleichende Messungen handelte, benutzte ich als konstanten Vergleichswiderstand in dem einen Zweige der Wheatstone-Kirchhoffschen Anordnung ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Widerstandsgefäß von gleicher Größe wie das, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten aufnahm; dadurch wurde gleichzeitig der Einfluß der Temperatur auf Fehler zweiter Ordnung herabgemindert. Die Bestimmungen sind im übrigen nur vorläufige, die ich durch genauere zu ersetzen beabsichtige, sowie ich in den Besitz der erforderlichen feineren

---

[1] Wied. Ann. 11, 653 (1880).

	I.	II.	III.
1. Salzsäure, HCl	100	100	100
2. Bromwasserstoff, HBr	101,0	98	111
3. Salpetersäure, HNO_3	99,6	92	100
4. Äthylsulfonsäure, $C_2H_5 \cdot SO_2OH$	79,9	98	91
5. Isäthionsäure, $C_2H_4OH \cdot SO_2OH$	77,8	98	92
6. Benzolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2OH$	74,8	99	104
7. Schwefelsäure, H_2SO_4	65,1	73,9	73,2
8. Ameisensäure, $HCOOH$	1,68	1,31	1,53
9. Essigsäure, $CH_3 \cdot COOH$	0,424	0,345	0,400
10. Monochloressigsäure, $CH_2Cl \cdot COOH$	4,90	4,30	4,84
11. Dichloressigsäure, $CHCl_2 \cdot COOH$	25,3	23,0	27,1
12. Trichloressigsäure, $CCl_3 \cdot COOH$	62,3	68,2	75,4
13. Glykolsäure, $CH_2OH \cdot COOH$	1,34	—	1,31
14. Methylglykolsäure, $CH_2 \cdot OCH_3 \cdot COOH$	1,76	—	1,82
15. Äthylglykolsäure, $CH_2 \cdot OC_2H_5 \cdot COOH$	1,30	—	1,37
16. Diglykolsäure, $O(CH_2 \cdot COOH)_2$	2,58	—	2,67
17. Propionsäure, $C_2H_5 \cdot COOH$	0,325	0,304	—
18. Milchsäure, $C_2H_4OH \cdot COOH$	1,04	0,90	1,07
19. β-Oxypropionsäure, $C_2H_4OH \cdot COOH$	0,606	—	0,80
20. Glyzerinsäure, $C_2H_3(OH)_2 \cdot COOH$	1,57	—	1,72
21. Brenztraubensäure, $C_2H_3O \cdot COOH$	5,60	6,70	6,49
22. Buttersäure, $C_3H_7 \cdot COOH$	0,316	0,300	—
23. Isobuttersäure, $C_3H_7 \cdot COOH$	0,311	0,268	0,335
24. Oxyisobuttersäure, $C_3H_6OH \cdot COOH$	1,24	0,92	1,06
25. Oxalsäure $(COOH)_2$	19,7	17,6	18,6
26. Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$	3,10	2,87	3,08
27. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$	0,581	0,50	0,55
28. Äpfelsäure, $C_2H_3OH(COOH)_2$	1,34	1,18	1,27
29. Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2,28	2,30	—
30. Traubensäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2,63	2,30	—
31. Brenzweinsäure, $C_3H_6(COOH)_2$	1,08	—	1,07
32. Zitronensäure, $C_3H_4(OH) \cdot (COOH)_3$	1,66	1,63	1,73
33. Phosphorsäure, $PO(OH)_3$	7,27	—	6,21
34. Arsensäure, $AsO(OH)_3$	5,38	—	4,81

Meßinstrumente gelangt sein werde; sie können Fehler von 3—5 Proz. ihres Wertes enthalten. Immerhin ist diese Genauigkeit bei weitem ausreichend, um die fragliche Beziehung über jeden Zweifel zu erheben.

In der vorstehenden Tabelle habe ich das Leitungsvermögen der angegebenen Säuren unter I verzeichnet, indem das der Salzsäure = 100 gesetzt wurde. Unter II sind die Geschwindigkeitsgrößen verzeichnet, welche ich bei der Katalyse des Methylacetats durch dieselben Säuren erhalten habe, unter III die entsprechenden Werte für die Inversion des Rohrzuckers[5]. Eine Übereinstimmung, wie sie die drei Reihen bieten, habe ich selbst nicht erwartet; dieselbe ist wohl geeignet, jeden Zweifel an der Bedeutung der Affinitätsgrößen zu heben.

Bedenkt man, daß weder die Temperatur noch die Verdünnung bei den drei verglichenen Versuchsreihen dieselbe war, so darf man die Übereinstimmung der drei Reihen, deren Unterschiede im übrigen ganz gesetzmäßig verlaufen, wohl befriedigend nennen.

In bezug auf die weitgehenden Konsequenzen, welche aus diesem Ergebnis gezogen werden können, muß ich auf die oben zitierten Arbeiten von S. Arrhenius verweisen. Auch findet sich wohl in Zukunft Gelegenheit[6], auf die Verschiedenheit der Vorstellungen einzugehen, welche der genannte Forscher und ich uns von der Natur der chemischen Verwandtschaft machen.

Riga, Polytechnikum, Juli 1884.

Über Katalyse.

Vortrag gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg am 26. September 1901

von W. Ostwald

o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Aus der Physikalischen Zeitschrift, Bd. 3, S. 313—322, Leipzig 1902, Verlag von S. Hirzel.

Der Begriff und Name[7] der katalytischen Wirkungen ist im Jahre 1835 von Berzelius[8] aufgestellt worden, nachdem im vorangegangenen Jahre Mitscherlich das Ergebnis seiner klassischen Arbeit über die Bildung des Äthers dahin ausgesprochen hatte, daß der Zerfall des Alkohols in Äther und Wasser unter dem Einflusse der Schwefelsäure weder von der wasserentziehenden Wirkung der Säure, noch von der erhöhten Temperatur, noch endlich von der Bildung der Äthylschwefelsäure bedingt sei. Er schließt: Zersetzungen und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen sie Zersetzungen und Verbindungen durch Kontakt nennen.

Während wir Mitscherlich ein erstes sorgfältig experimentell durchgearbeitetes Beispiel derartiger Vorgänge verdanken, ist das Verdienst von Berzelius der Nachweis, daß bereits eine größere Anzahl von Reaktionen bekannt war, welche mit jenem Falle bestimmte Ähnlichkeiten aufwiesen. Die Eigenschaft seines Geistes, welcher er einen wesentlichen Teil seiner großen Wirkung verdankte, seine Fähigkeit, auseinanderliegende Einzelheiten systematisch zusammenzufassen, bewährte sich auch hier, und der von ihm geschaffene Begriff der Katalyse hat seitdem, wenn auch anfangs nicht ohne Widerspruch, aber jetzt endgültig, Eingang in die Wissenschaft gefunden.

Die von Berzelius zusammengefaßten Erscheinungen sind folgende: die 1811 von Kirchhof entdeckte Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker durch Kochen mit verdünnten Säuren; die von demselben 1813 nachgewiesene gleiche Wirkung

des Malzauszuges; die 1833 durch Payen und Persoz bewirkte teilweise Isolierung des hierbei wirksamen Stoffes, der Diastase; die 1818 von Thenard untersuchte Zersetzung der Wasserstoffperoxyds durch Metalle, Oxyde und durch Fibrin; die Wirkung des Platins auf verbrennliche Gasgemenge (J. Davy 1817 und Döbereiner 1822) und endlich zufolge der eben erwähnten Arbeit von Mitscherlich die Ätherbildung.

Das Gemeinsame in diesen Vorgängen ist, daß sie durch die Anwesenheit von Stoffen bewirkt werden. deren Bestandteile nicht in den Endprodukten erscheinen und daher durch die Reaktion nicht verbraucht werden. Demgemäß definiert Berzelius sie folgendermaßen: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."

Es ist wichtig, zu bemerken, daß in dieser Definition Berzelius keinen Versuch irgendeiner Erklärung gemacht hat; vielmehr hat er in einer darauffolgenden Diskussion mit Liebig sehr ernstlich auf die große Gefahr hingewiesen, unvollkommen bekannte Erscheinungen durch hypothetische Annahmen erklären zu wollen und so der experimentellen Forschung vorzugreifen und sie zu behindern. Diese Warnung ist nicht berücksichtigt worden, und die von Berzelius vorausgesehenen Behinderungen in der wissenschaftlichen Bearbeitung der Frage haben bis in unsere Tage ihre schädliche Wirkung geübt.

Versuchen wir an der Hand der vorstehend gegebenen Begriffsbestimmung eine Übersicht der gegenwärtig bekannten Kontaktwirkungen oder Katalysen zu gewinnen, so werden wir folgende Einteilung machen können.

1. Auslösungen in übersättigten Gebilden.
2. Katalysen in homogenen Gemischen.
3. Heterogene Katalysen.
4. Enzymwirkungen.

Die Tatsachen, welche zu dieser Gruppierung geführt haben, sollen nacheinander erörtert werden, wobei sich die Angemessenheit der Ordnung, wie ich hoffe, ergeben wird.

1. **Auslösung in übersättigten Gebilden** [9]. Ich beginne mit diesen Erscheinungen, da sie gegenwärtig als grundsätzlich aufgeklärt gelten können und uns somit die Beurteilung der anderen Fälle erleichtern werden. Der bekannteste Fall ist hier die Kristallisation einer übersättigten Lösung, z. B. von Glaubersalz, durch Zutritt einer sehr kleinen Spur des festen Stoffes, bezüglich dessen die Lösung übersättigt ist. Hier liegt zunächst das charakteristische Mißverhältnis zwischen der Menge des wirksamen Stoffes und der Menge des durch seinen Einfluß umgewandelten vor. Mittels eines weit unterhalb der Grenze der Wägbarkeit liegenden Stäubchens kann man eine beliebig große Menge der übersättigten oder überkalteten Flüssigkeit zur Erstarrung bringen. Vor einigen Jahren habe ich die Größe des kleinsten Stäubchens zu messen versucht, welches noch die Wirkung zeigt; sie hat sich als sehr klein, nämlich 10^{-10} bis 10^{-12} g, aber nicht unmeßbar klein ergeben, denn noch kleinere Mengen brachten keine Erstarrung mehr hervor.

Diese Vorgänge sind nicht auf den Fall beschränkt, daß eine Flüssigkeit in bezug auf einen festen Körper übersättigt ist; sie kann auch in bezug auf ein Gas übersättigt sein, und es wird dann in ihr durch Spuren eines Gases eine unverhältnismäßige Gasentwickelung ausgelöst. Auch ist die Übersättigung oder allgemeiner die Überschreitung nicht an den flüssigen Zustand gebunden; auch Dämpfe können übersättigt in bezug auf flüssige oder feste Körper sein, und selbst bei festen Körpern sind Fälle bekannt, wo sie „übersättigt" in bezug auf Flüssigkeiten sind, d. h. sich in Berührung mit ein wenig der betreffenden Flüssigkeiten in diese verwandeln. „Übersättigung" seitens fester Körper in bezug auf andere feste Körper, die aus ihnen entstehen können, sind sehr häufig. Dagegen sind Übersättigungen von Flüssigkeiten in bezug auf andere Flüssigkeiten noch nicht sicher nachgewiesen und jedenfalls nur schwierig herzustellen.

Die Theorie aller dieser Erscheinungen ist bekannt. Es handelt sich jedesmal um die Tatsache, daß Gebilde vorliegen, deren Beständigkeit nicht die größte unter den vorhandenen Bedingungen von Druck und Temperatur ist. Es gibt vielmehr noch andere, beständigere Zustände, die dadurch gekennzeichnet sind, daß in ihnen eine neue Phase, d. h. ein physisch verschiedener Anteil mit anderen Eigenschaften auftritt. Bei der übersättigten Glaubersalzlösung ist es das feste Salz, bei dem übersättigten Sodawasser ist es das Kohlendioxydgas. Nun tritt allgemein eine

solche neue Phase nie von selbst auf, wenn die Überschreitung nicht zu groß war, und das Gebilde verhält sich wie ein im Gleichgewicht befindliches. Tritt aber eine kleine Menge der fehlenden Phase mit diesem „metastabilen" Gebilde in Berührung, so ist die Reaktion ausgelöst und die neue Phase vermehrt sich, bis Gleichgewicht eingetreten ist.

Ist die neue Phase ein fester Stoff, so ist die auslösende Wirkung, die „Keimwirkung", daran gebunden, daß der Keim aus dem gleichen Stoffe besteht wie die mögliche, feste Phase. Außerdem haben noch isomorphe Stoffe diese Eigenschaft; fremde feste Körper sind dagegen ohne Wirkung. Hier ist allerdings noch ein weites Feld der Forschung offen, denn da isomorphe Stoffe wahrscheinlich durch die Bildung fester Lösungen wirken, so ist zu untersuchen, ob auch solche festen Stoffe, die zwar nicht isomorph sind, wohl aber mit dem betreffenden Stoffe feste Lösungen bilden können, wirksam sind.

Außerdem gibt es Fälle, wo feste Körper auslösend wirken, welche weder isomorph sind, noch feste Lösungen bilden. Solche „künstlichen Keime" bilden sich beispielsweise zuweilen, wenn man Kieselsäure in Gegenwart der betreffenden Kristalle unlöslich werden läßt und dann die Kristalle mittels passender Lösungsmittel entfernt. Ich habe diese Tatsache zwar konstatiert, aber noch nicht die Zeit gefunden, eine eingehende Untersuchung auszuführen und insbesondere einen sicheren Weg zur Gewinnung der künstlichen Keime auszuarbeiten. Doch glaubte ich die Beobachtung hier erwähnen zu sollen, da sie manche scheinbare Widersprüche aufklären kann, die man bei den Untersuchungen in diesem schwierigen Gebiete gefunden hat.

Während die Keime bei Übersättigungen in bezug auf feste Phasen spezifischer Natur sein müssen, wirkt bei Übersättigungen in bezug auf Gase jedes beliebige Gas auslösend. Dies ist eine Folge davon, daß sich jedes Gas in jedem anderen unbeschränkt löst, d. h. mit ihm eine homogene Mischung liefert.

Eine gegebene Flüssigkeit kann gleichzeitig in bezug auf verschiedene Phasen übersättigt sein. So kann man leicht Natriumacetat und Natriumthiosulphat zu einer Flüssigkeit zusammenschmelzen, welche gegen Keime jedes dieser Salze in besonderer Weise reagiert, indem nur der betreffende Stoff ausgeschieden wird, während der andere im flüssigen Zustande hinterbleibt. Denkt man sich daher in einer Röhre an einer Stelle einen Keim des Acetats, an einer anderen Stelle einen solchen des Thiosulfats

angebracht, so wird beim Durchströmen der Flüssigkeit durch die Röhre jeder dieser Keime in seiner eigenen Art wachsen.

Wir haben hier ein Beispiel für die physiko-chemische Möglichkeit gewisser organischer Vorgänge, über welche sich bereits Berzelius bei Gelegenheit seiner Erörterungen über Katalyse den Kopf zerbrochen hat. Es ist dies die Bildung der verschiedenartigsten Stoffe in den Organen des tierischen Körpers aus einer und derselben Flüssigkeit, dem Blute. Wenn wir das Blut als eine in bezug auf alle diese Stoffe übersättigte Lösung betrachten dürften, so wäre es verständlich, daß jedes Organ sich seiner Substanz nach auf Kosten einer und derselben Flüssigkeit vermehren kann.

Es wäre jedenfalls unzulässig, zu behaupten, daß hiermit wirklich eine allgemeine Theorie der tierischen Sekretionen gegeben sei. Denn die Betrachtung hat ja nur Geltung für heterogene Phasen. Auch ist noch die Vorfrage zu erledigen, ob denn auch Verbindungen, die in der Flüssigkeit nicht vorgebildet sind, sondern erst durch chemische Wechselwirkung der darin enthaltenen Stoffe entstehen müssen, Übersättigung gegen berührende andere Phasen zeigen können.

Diese Frage muß bejaht werden. Es sind uns beispielsweise Übersättigungserscheinungen an den Lösungen des Calciumsulfats wohlbekannt, welche so verdünnt sind, daß sie zum allergrößten Teil dies Salz in Gestalt seiner Ionen enthalten. Da im festen Salze keine Ionen enthalten sind, liegt hier eine chemische Umwandlung vor. Ebenso zeigen verdünnte Lösungen von Bleisalzen und Thiosulfaten Übersättigung in bezug auf Bleisulfid, das aus ihnen durch eine weitgehende chemische Zersetzung entsteht. Endlich gewähren die Methoden der „physikalischen Entwickelung“ in der Photographie Beispiele solcher Erscheinungen.

Leider ist es nicht ausführbar, an dieser Stelle die möglichen physiologischen Anwendungen der hier obwaltenden Gesetze klarzulegen, und ich muß mich mit dem Ausdrucke meiner Überzeugung begnügen, daß auf diesem Wege in der Tat manche Probleme des organischen Lebens eine zureichende Lösung finden können.

Fassen wir die eben geschilderten Verhältnisse grundsätzlich zusammen, so sehen wir, daß die wesentlichste Voraussetzung das Vorhandensein eines metastabilen Gebildes ist, welches den stabileren Zustand aus eigenen Kräften erst aufsucht, nachdem ihm ein Weg dazu geöffnet ist. Der Keim der anderen Phase ist

nicht die Ursache der Reaktion in dem Sinne, in welchem Robert Mayer dies Wort braucht, denn er liefert nicht die für den Vorgang erforderliche, freie Energie, sondern er ist nur die Auslösung eines Vorganges, der sich aus eigenen Kräften vollendet, nachdem er einmal in Gang gebracht ist.

Wir können uns schon jetzt darüber klar werden, daß Ähnliches auch für alle anderen Fälle der Kontaktwirkung gelten muß. Gerade der Mangel an Proportionalität zwischen der Menge des katalytisch wirkenden Stoffes und dem Betrage der Umwandlung macht es zu einer notwendigen Voraussetzung, daß die katalytisch verursachten Vorgänge ihren Energieaufwand aus Eigenem bestreiten. Diese Erkenntnis tritt im Gewande ihrer Zeit schon bei Berzelius auf, wenn er sagt, daß durch den Vorgang eine größere elektrochemische Neutralisation bewirkt würde. Er ist auch gegenwärtig oft genug ausgesprochen worden, aber meist in einer falschen Gestalt. So finde ich bei einem hervorragenden Erforscher der katalytischen Enzymwirkungen den Satz, daß durch diese nie eine endothermische Reaktion soll bewirkt werden können. Dies ist ganz unrichtig, denn da endothermische Reaktionen von selbst, d. h. ohne katalytische Beeinflussung, ganz wohl stattfinden können, so ist gar nicht einzusehen, warum solche nicht auch unter dem Einflusse von Enzymen stattfinden sollen. Wohl aber sind unter diesen Einflüssen keine Reaktionen möglich, bei denen eine Verminderung der freien (nicht der gesamten) Energie stattfindet. Es sind mit anderen Worten unter dem Einflusse von Katalysatoren keine Reaktionen möglich, die nicht auch ohne diesen Einfluß stattfinden könnten, ohne daß eines der Energiegesetze verletzt wird. In dieser Gestalt ist der Satz allerdings den beteiligten Forschern nicht ganz geläufig, denn es finden sich nicht selten Darstellungen, in denen der auf den zweiten Hauptsatz bezügliche Teil dieses Gesetzes mißachtet und verletzt wird.

Dasselbe[10] ist über die Behauptung zu sagen, daß Katalysatoren nur spaltende, keine synthetische Wirkung haben können. Die organische Chemie bietet zahlreiche Beispiele des Gegenteils; ich brauche nur an die Synthesen unter dem katalytischen Einflusse des Kaliumäthylats zu erinnern.

2. Katalysen in homogenen Gemischen. Die jetzt zu besprechende Abteilung der Kontaktwirkungen ist die größte und theoretisch wichtigste. Hierher gehören die meisten der zahllosen inzwischen entdeckten katalytischen Wirkungen.

Fragen wir, ob sich die im ersten Falle gegebene Erklärung auch hier anwenden läßt, so muß die Antwort verneinend lauten. Das Wesentliche im ersten Falle war ja das Auftreten der neuen Phase; diese ist aber hier durch die Definition ausgeschlossen.

Den richtigen Standpunkt dem neuen Probleme gegenüber finden wir aber, wenn wir an der allgemeinen Bedingung festhalten, welche eben für alle Gebilde aufgestellt worden ist, die einer Kontaktwirkung unterliegen; sie dürfen nicht einen stabilen Zustand darstellen, denn ein solcher kann überhaupt keine Änderung ohne Energiezufuhr erfahren. Wie verhalten sich aber instabile Gebilde, wenn sie homogen sind?

Die Antwort ist, daß homogene, instabile Gebilde überhaupt nicht anders als im *Zustande der Umwandlung* existieren können. Eine übersättigte Lösung kann, wenn die Übersättigung innerhalb gewisser Grenzen bleibt, bei passendem Schutz unbegrenzt lange aufbewahrt werden und in ihr findet keinerlei Veränderung statt. Eine Flüssigkeit aber, welche ohne Zufuhr freier Energie andere Produkte liefern kann, die gelöst bleiben, läßt sich nicht aufbewahren, ohne diese Produkte zu bilden. Dies kann möglicherweise äußerst langsam geschehen, so langsam, daß ohne besondere auf den Zweck gerichtete, langwierige Untersuchung eine Veränderung überhaupt nicht nachgewiesen werden kann. Aber die sicherste Grundlage allgemeiner Schlüsse, die wir kennen, die Gesetze der Energetik, verlangen, daß tatsächlich die Umwandlung stattfindet. Sie diktieren keinen Zahlenwert der Geschwindigkeit, die dabei eingehalten werden muß; sie verlangen nur, daß diese Geschwindigkeit nicht streng Null ist, sondern einen endlichen Wert hat.

Hierdurch gewinnen wir alsbald auch für diesen Fall die Definition eines Katalysators.

Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.

Es ist bei dieser Definition[11] sachgemäß vermieden, irgendeine Ansicht über die Ursache eines solchen Einflusses auszusprechen. Ja, wir müssen uns hüten, auch nur zu behaupten, daß für *alle* katalytischen Wirkungen Ursachen *derselben* Art maßgebend sind. Diese Fragen stehen auf einem anderen Blatt; hier soll zunächst nur eine Definition gefunden werden, welche eine wissenschaftliche Bearbeitung der Frage ermöglicht.

Daß die gegebene Definition diesen Zweck erfüllt, werden Sie

alsbald erkennen, denn sie ergibt sofort die Fragestellung nach dem zahlenmäßigen Betrage der Beschleunigung bzw. Verzögerung und deren Abhängigkeit von der Natur und Konzentration des Katalysators, der Temperatur, der Gegenwart anderer Stoffe usw. Es ist selbstverständlich, muß aber dennoch ausgesprochen werden, daß alle Versuche, Theorien für die Ursache der katalytischen Erscheinungen aufzustellen, wertlos bleiben, bis derartige messende Feststellungen durchgeführt sind.

Faßt man die Katalyse in dem eben definierten Sinne auf, so ist sie eine ungemein verbreitete Erscheinung, welche tatsächlich sich jedesmal geltend macht, wenn überhaupt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion der Messung zugänglich ist. Ein ausgezeichnetes Beispiel haben die bekannten Versuche von Menschutkin ergeben, der[12] für eine Anzahl verschiedenartiger Reaktionen nachgewiesen hat, daß ihre Geschwindigkeit je nach dem Lösungsmittel zwischen sehr bedeutenden Grenzen verschieden ausfallen kann. Schon diese Wirkungen der Lösungsmittel werden wir also als katalytische zu bezeichnen haben. Feststellungen darüber, ob sich hierbei etwa Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und den Reagentien bilden, so daß Änderungen der Geschwindigkeit auf Änderungen der wirksamen Mengen zurückzuführen sind, sollen dadurch natürlich nicht präjudiziert sein.

Zwischen diesen Einflüssen und solchen, bei denen verschwindend geringe Mengen zugesetzter Stoffe die Geschwindigkeit im allerhöchsten Maße ändern, lassen sich stetige Übergänge von allen Graden nachweisen. Bisher sind Wirkungen der letzteren Art fast ausschließlich als katalytische bezeichnet worden; da es sich indessen nur um quantitative Unterschiede handelt, so ist es methodisch nicht gerechtfertigt, die Fälle auszuschließen, in welchen die Beträge kleinere Werte haben.

Zur Beobachtung und Messung sind bisher meist die Fälle gelangt, in denen sehr große Beeinflussungen durch sehr kleine Stoffmengen vorlagen. Selbst wenn man sich auf solche beschränkt, so ist die Anzahl der nachgewiesenen einzelnen Fälle bereits jetzt außerordentlich groß[13]. Insbesondere verdanken wir den Arbeiten Schönbeins[14] eine fast unabsehbare Liste solcher Reaktionen. Allerdings fehlt bei Schönbein noch die Erkenntnis, daß es sich bloß um Beschleunigungen an sich stattfindender, nur angsam verlaufender Vorgänge handelt; er sieht sie vielmehr als durch den Katalysator hervorgerufen an. Dadurch stehen wir jetzt vor der Aufgabe, das von diesem unermüd-

lichen und originalen Forscher ausgegrabene Rohmaterial einer quantitativen Durcharbeitung zu unterziehen: eine Arbeit, welche die gemeinsame Betätigung einer ganzen Reihe von Forschern beanspruchen wird.

An eine Aufzählung solcher Fälle kann ich hier nicht gehen. Ich will nur betonen, daß es keine Art chemischer Reaktionen zu geben scheint, die nicht katalytisch beeinflußt werden könnte, und keine Art chemischer Stoffe, sei es Elemente oder Verbindungen, die nicht katalytisch wirken könnten. Ebenso beantwortet sich die von Berzelius bereits gestellte Frage, ob es allgemeine oder spezifische Katalysatoren gebe, dahin, daß beide Fälle nachweisbar sind [15]. Während beispielsweise die Anwesenheit von Wasserstoffion die meisten chemischen Reaktionen beschleunigt, so daß dieser Stoff als ein Katalysator von großer Allgemeinheit bezeichnet werden muß, gibt es namentlich unter den Enzymen spezifische Katalysatoren, welche nur auf ganz bestimmte Stoffe ihre beschleunigende Wirkung ausüben. Auch die andere Frage von Berzelius, ob aus einem und demselben Stoff oder Stoffgemisch durch verschiedene Katalysatoren verschiedene Produkte hervorgebracht werden können, oder in unserem Sinne, ob verschiedene mögliche Reaktionen an demselben Gebilde durch verschiedene Katalysatoren in verschiedenem Sinne beschleunigt werden können, glaube ich bejahend beantworten zu müssen, wenn ich auch keine besonders auf diesen Zweck gerichteten Versuche anzuführen weiß [16].

Wenden wir uns nun den Versuchen zu, die katalytische Erscheinung dem wissenschaftlichen Verständnis näherzubringen oder eine Theorie derselben zu geben, so muß ich an das eben Gesagte erinnern. Die bisherigen Theorien, soweit sie überhaupt Anspruch auf wissenschaftliche Bedeutung erheben können, schweben zur Zeit noch in der Luft, da ihre messende Durcharbeitung eben nur in Angriff genommen ist. Wenn auch die Untersuchungen, zu deren Verfolgung seit einigen Jahren sich eine Anzahl tüchtiger, junger Forscher in dem von mir geleiteten Laboratorium vereinigt hat, bereits einige Ergebnisse in diesem Sinne haben zutage treten lassen, so möchte ich doch an dieser Stelle mir voreilige Schlüsse am wenigsten zuschulden kommen lassen. Vielleicht wird es nach einigen Jahren möglich sein, allgemeine Ergebnisse mitzuteilen; heute muß ich mich damit begnügen, daß der Boden für die gemeinsame Arbeit den Fachgenossen freigemacht ist.

Die erste Theorie der katalytischen Erscheinungen wurde von Liebig aufgestellt, und zwar zu dem Zwecke, diesen von Berzelius geschaffenen Begriff als überflüssig erscheinen zu lassen. Liebig faßte die Katalyse als eine unmittelbare Folge des mechanischen Trägheitsgesetzes auf. Seine Äußerung lautet: „Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in chemischer Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden Körper dieselbe chemische Tätigkeit hervorzurufen, oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selber erfährt. Diese Fähigkeit wird am besten durch einen brennenden Körper (einen in Aktion begriffenen) versinnlicht, mit welchem wir in anderen Körpern, indem wir sie dem brennenden nähern, dieselbe Tätigkeit hervorrufen."

Liebig hat bei dieser Erklärung offenbar keine glückliche Hand gehabt. Sein eigenes Beispiel schlägt ihn, denn zum Anzünden braucht man keinen brennenden Körper, sondern nur einen heißen; ob er infolge eines chemischen Vorganges heiß ist oder aus irgend einem anderen Grunde (z. B. infolge eines elektrischen Stromes), ist für den Erfolg ganz gleichgültig. Es sind denn auch alsbald solche Einwände erhoben worden, und Liebig sah sich veranlaßt, seiner Hypothese eine veränderte Gestalt zu geben. Er erläuterte seine Ansicht im Anschluß an die Frage der Zuckergärung durch folgende Worte:

„Ähnlich wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler chemischer Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht dies durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst im Zustande eines aufgehobenen Gleichgewichts befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, teilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit; sie hören auf, in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen."

Diese Hypothese „molekularer Schwingungen" hat sich in der Folge einer großen Beliebtheit erfreut und dürfte noch heute die Ansicht vieler, insbesondere der nichtbeteiligten Fachgenossen darstellen. Sie hat den besonderen Vorzug, daß sie überhaupt nicht widerlegt werden kann, denn sie ist einer Prüfung nicht zugänglich. Die wissenschaftliche Anspruchslosigkeit, welche in der Anwendung einer solchen „Theorie" liegt, wurde um so we-

niger empfunden, als auch die übrige Entwickelung der Chemie nach einer Richtung stattfand, in welcher die Benutzung molekularer Hypothesen ais ein vollwichtiges, wissenschaftliches Hilfsmittel galt. Wenn man aber versucht, aus ihr auch nur die geringste Anleitung zu experimenteller Fragestellung und Forschung zu entnehmen, oder sie zu irgendeiner Vermutung über die möglichen Gesetze der katalytischen Wirkungen zu verwerten — und dies ist doch der einzige Zweck solcher Hypothesen —, so überzeugt man sich allerdings von ihrer vollendeten Unfruchtbarkeit.

Daß durch die Hypothese der molekularen Schwingungen die ganze Angelegenheit tatsächlich auf ein totes Geleis gefahren war, läßt sich daraus erkennen, daß eine stete wissenschaftliche Bearbeitung des einst mit so großem Eifer behandelten Problems hernach nicht eingetreten ist. Lange Zeit hindurch sind es nur vereinzelte Forscher, welche sich um katalytische Erscheinungen kümmern, sie beobachten und beschreiben. Auch hat sich Schönbein, dessen Forschungen wir so viel von dem verdanken, was wir an Tatsachen gegenwärtig wissen, an den theoretischen Streitigkeiten über deren Ursache nicht beteiligt; es machte ihm vielmehr ein sichtliches Vergnügen, diesen Erscheinungen nachzugehen, für welche die zeitgenössische Chemie, der er nur geringe Achtung zollte, keine Erklärung noch Unterkunft wußte.

Viel Günstigeres läßt sich von einem anderen Gedanken sagen, der lange vorher aufgestellt, inzwischen aber lange Zeit nicht zur Geltung gekommen war. Es ist dies die Idee der Zwischenreaktionen.

Ihren Ausgang hat sie in der ersten wissenschaftlichen Bearbeitung genommen, welche die chemischen Vorgänge in der Bleikammer beim Schwefelsäureprozeß erfuhren. In einer klassisch gebliebenen Arbeit haben Clément und Désormes im Jahre 1806 die noch heute allgemein angenommene Erklärung für die Wirkung gegeben, welche die Oxyde des Stickstoffes bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Luftsauerstoff ausüben. Wie Sie alle wissen, beruht sie auf der Annahme, daß die schweflige Säure durch die höheren Oxyde des Stickstoffes oxydiert wird, während diese in Stickoxyd übergehen. Letzteres verbindet sich wieder mit dem Luftsauerstoff, und der Vorgang kann von neuem erfolgen. So dient dann eine geringe Menge von Stickstoffoxyden, um unbegrenzte Mengen schwefliger Säure zu oxydieren.

Merkwürdigerweise wurde zu der Zeit des Streites zwischen Berzelius und Liebig dieser Fall gar nicht in die Erörterung

gezogen, und erst später finden sich Anwendungen der alten Betrachtungsweise auf andere Fälle, wo chemische Vorgänge durch Stoffe befördert werden, ohne daß ein stöchiometrisches Verhältnis zu diesen Hilfsstoffen besteht. Doch hat sich dann diese Auffassung mehr und mehr verbreitet, und heute muß man sie als den ältesten und wichtigsten Versuch bezeichnen, gewisse, wenn auch vielleicht nicht alle katalytischen Vorgänge zu erklären.

Allerdings besteht auch dieser Ansicht gegenüber meist noch eine gewisse Anspruchslosigkeit. Wenn man sich einer katalytischen Erscheinung gegenüber sieht, so sucht man nach möglichen Zwischenprodukten, an deren Bildung der Hilfsstoff oder Katalysator teilnehmen könnte, und erachtet die Aufgabe als im wesentlichen gelöst, wenn man einen solchen namhaft machen kann. Gelingt es gar, etwas von dem angenommenen Zwischenprodukt aus der Reaktionsmasse herauszupräparieren, so gilt die Auffassung als erwiesen. Ob jener Stoff wirklich ein Zwischenprodukt und nicht etwa nur ein Nebenprodukt ist, das ist eine Frage, welche kaum gestellt, geschweige denn erledigt wird.

Prüfen wir nun den Gedanken von unserem heutigen Standpunkte aus, so wird man zunächst etwas Widersprechendes in ihm empfinden. Damit ein Vorgang überhaupt verläuft, muß er mit einem Abfall der freien Energie verbunden sein. Dieser Abfall hängt nur vom Anfangs- und Endpunkte der Reaktion ab, nicht aber von ihrem Wege. Anderseits ist die Geschwindigkeit der Reaktion in streng vergleichbaren Fällen proportional diesem Abfalle. Hieraus würde man zu schließen geneigt sein, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines gegebenen Gebildes denselben Wert haben müßte, ob der Vorgang direkt oder indirekt, ob er in einem Zuge oder in Stufen stattfindet.

Ein solcher Schluß wäre falsch, denn außer dem Abfall der freien Energie sind noch viele andere Faktoren für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend, die man keineswegs alle kennt. Ein wohlbekanntes Beispiel ist der sehr große Einfluß, den die Temperatur hat und der unverhältnismäßig viel mehr beträgt als die entsprechende Zunahme der freien Energie. Auch lehrt die chemische Energetik, daß sich zwar über die Gleichgewichte gegebener Gebilde Allgemeines aussagen läßt, nicht aber über die Zahlenwerte der Geschwindigkeiten, mit denen dies Gleichgewicht erreicht wird. Es ergibt also keinen Widerspruch mit allgemeinen Gesetzen, wenn wir annehmen, daß eine gewisse Reaktionsfolge über einen Zwischenstoff schneller erfolgt als die unmittelbare

Reaktion ohne diesen; doch spricht auch nichts dafür, und einiges dagegen, daß dies allgemein der Fall ist.

Um also auf unser klassisches Beispiel, das ja übrigens auch bald der Geschichte angehören wird, zurückzukommen, so können wir immerhin annehmen, daß die schweflige Säure durch den Luftsauerstoff allein viel langsamer oxydiert wird als die beiden Reaktionen: Oxydation der schwefligen Säure durch Stickstoffperoxyd und Oxydation des Stickoxyds durch Luftsauerstoff, nebeneinander verlaufen, trotzdem die Konzentrationen der Zwischenprodukte notwendig geringer sein müssen als die für die unmittelbare Reaktion wirksamen Konzentrationen. Aber damit wir diese Auffassung als wissenschaftlich begründet erachten, fehlt noch die Hauptsache: es müssen die in Betracht kommenden Reaktionsgeschwindigkeiten wirklich gemessen sein, und ehe dies geschehen ist, kann man nur von einer Vermutung, nicht aber von einer Erklärung reden. Und was hier gesagt ist, gilt allgemein: durch die Annahme irgend welcher Zwischenreaktionen wird eine katalytische Beschleunigung durchaus nicht erklärt, wenn nicht bewiesen wird, daß diese Zwischenreaktionen unter den vorhandenen Bedingungen tatsächlich schneller verlaufen als die direkte Reaktion.

Bis heute ist noch kein derartiger Fall einwurfsfrei durchgearbeitet und eine derartige Erklärung in keinem einzigen Falle bewiesen. Allerdings wird, wie ich hoffe, diese Lücke nicht mehr lange bestehen, denn einige auf diesen Punkt gerichtete Arbeiten sind ihrem Abschlusse nahe [17].

Es entsteht nun, vorausgesetzt, daß in einzelnen Fällen die Richtigkeit der Theorie der Zwischenprodukte bewiesen ist (was allem Anscheine nach eintreten wird), die neue Frage, ob auf diesem Wege eine Erklärung aller Katalysen gegeben sei. Ich glaube, daß hierauf unbedingt mit Nein geantwortet werden muß. Ich glaube eine ganze Anzahl Katalysen zu kennen, bei denen eine derartige Erklärung nicht durchführbar ist. Insbesondere sehe ich keine Möglichkeit, die Tatsache der verzögernden katalytischen Beeinflussungen durch die Annahme von Zwischenprodukten zu erklären [18]. Denn wenn eine Reaktion über die Zwischenprodukte langsamer geht als auf direktem Wege, so wird sie eben auf diesem letzteren stattfinden, und die Möglichkeit von Zwischenprodukten hat überhaupt keinen Einfluß auf den Vorgang.

Wohl aber erscheint mir eine Ausdehnung der Theorie der

Zwischenprodukte auf die heterogenen Katalysen möglich; wir kommen auf diese Frage im nächsten Teile zurück.

Eine andere Theorie der Katalysen ist in neuerer Zeit von Euler aufgestellt worden. Indem er von der bereits früher erwogenen Annahme ausgeht, daß alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen sind, und daß ihre Geschwindigkeiten von der Konzentration der wirklichen Ionen abhängen, nimmt er an, daß der katalytische Stoff die Eigenschaft hat, die Konzentration der beteiligten Ionen zu ändern. Gemäß dieser veränderten Konzentration muß denn auch die Reaktionsgeschwindigkeit sich ändern.

Soviel ich sehe, ist eine solche Theorie formal durchführbar, d. h. es wird im allgemeinen möglich sein, die erforderlichen Annahmen zu machen, ohne mit den Gesetzen der allgemeinen Chemie in Widerspruch zu geraten. Ob sich aber nicht später Widersprüche einstellen werden, wenn man die erforderlichen Annahmen für eine Anzahl von Stoffen gemacht und dann deren wechselseitige Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt hat, läßt sich jetzt noch nicht absehen. Insbesondere scheint mir eine wesentliche Schwierigkeit in der mehrfach konstatierten Tatsache zu liegen, daß zwei Katalysatoren bei gemeinsamer Wirkung oft eine ganz unverhältnismäßig viel größere Beschleunigung bewirken, als sich aus der Summierung ihrer Einzelwirkungen berechnet [19]. Hier läßt sich nicht absehen, wie durch die gleichzeitige Wirkung der beiden Katalysatoren (z. B. Kupriion und Ferriion) so sehr viel größere Mengen der reaktionsfähigen Ionen gebildet werden sollen, als diese einzeln bilden können.

Man wird also auch von dieser Theorie sagen können, daß sie einige Katalysen, aber keineswegs alle wird deuten können.

Einen verwickelteren Fall katalytischer Erscheinungen bilden solche Vorgänge, wo die an der Reaktion beteiligten Stoffe selbst noch außerdem katalytisch wirken. Ich will von den hier vorhandenen Möglichkeiten der Autokatalyse [20] nur den Fall erwähnen, daß durch die Reaktion selbst ein Beschleuniger entsteht. Dies tritt beispielsweise bei einer der bekanntesten Reaktionen, der Auflösung der Metalle in Salpetersäure, ein. Die hierbei entstehende salpetrige Säure beschleunigt in hohem Grade die Geschwindigkeit der Einwirkung der Salpetersäure, und dadurch kommt folgende Erscheinung zustande.

Wird das Metall in die reine Säure gebracht, so beginnt die Reaktion äußerst langsam. In dem Maße, wie sie fortschreitet, wird sie schneller und schließlich stürmisch. Ist diese Periode

vorüber, so verlangsamt sich der Prozeß und endet mit einer gegen Null konvergierenden Geschwindigkeit.

Dieses steht in auffallendem Widerspruche mit dem gewöhnlichen Verlauf der Reaktionen, die mit der größten Geschwindigkeit beginnen und wegen des allmählichen Verbrauches der wirkenden Stoffe immer langsamer werden.

Hier drängen sich die physiologischen Analogien unwiderstehlich auf; es ist eine typische Fiebererscheinung. Und noch eine andere wichtige physiologische Tatsache läßt sich auf gleichem Wege illustrieren: die Gewöhnung und das Gedächtnis. Ich habe hier zwei Proben derselben Salpetersäure, die nur dadurch verschieden sind, daß ich in der einen vorher ein Stückchen Kupfer aufgelöst habe. Ich bringe zwei gleiche Kupferbleche in die beiden Säuren, die in demselben Wassergefäß stehen, damit sie die gleiche Temperatur haben. Alsbald sehen Sie, daß die Säure, welche schon einmal Kupfer gelöst hatte, sich an diese Arbeit „gewöhnt" hat und sie sehr geschickt und geschwind auszuführen beginnt, während die ungeübte Säure mit dem Kupfer nichts anzufangen weiß und ihre Wirkung so träge und ungeschickt ausführt, daß wir sie nicht abwarten können. Daß es sich um eine Katalyse durch salpetrige Säure handelt, wird ersichtlich, wenn ich etwas Natriumnitrit zur trägen Säure füge: alsbald wird auch hier das Kupfer angegriffen und aufgelöst.

3. Heterogene Katalyse. Der bestbekannte Fall der heterogenen Katalyse ist die Wirkung des Platins auf verbrennliche Gasgemenge. Während früher die Erscheinungen am Knallgase im Vordergrunde des Interesses standen, ist gegenwärtig aus praktischen Gründen die Verbrennung des Schwefeldioxyds zu Trioxyd die wichtigste von allen geworden.

Auch in allen diesen Fällen handelt es sich wohl um Beschleunigungen langsamer Reaktionen, wenn auch zugegeben werden muß, daß beispielsweise beim Knallgase noch keine Wasserbildung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator nachgewiesen worden ist.

Aber die Stetigkeit bei der Änderung der Geschwindigkeit mit der Temperatur berechtigt uns hier zu der Vermutung, daß tatsächlich eine sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Daß sie so besonders klein ist, entspricht der allgemeinen Tatsache, daß alle Gasreaktionen verhältnismäßig sehr langsam stattfinden.

Diese wichtige Tatsache tritt z. B. deutlich bei den Versuchen

von Berthelot und Péan de St. Gilles hervor. Es wurde die Esterbildung aus Säure und Alkohol bei gleicher Temperatur in zwei Versuchen verglichen, wo einerseits die Stoffe flüssig, anderseits dampfförmig waren. Wenn auch die Versuche keine genaue Berechnung gestatten [ob die Verlangsamung durch die starke Verminderung der Konzentrationen vollständig erklärbar ist, oder ob sie (was wahrscheinlicher ist) noch mehr austrägt, kommt nicht in Frage], es genügt zu wissen, daß durch den Übergang in Dampfgestalt die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf den tausendsten Teil herabgedrückt wurde.

Hierauf kann man nun eine Theorie der eben erwähnten Beschleunigungen gründen, deren Grundlagen mir von Dr. Bodenstein angegeben worden sind. Denken wir uns, daß aus dem gasförmigen Gebilde bei der vorhandenen Temperatur ein Teil in den flüssigen Zustand versetzt wird oder eine diesem Zustande entsprechende Dichte annimmt, so wird in diesem Teile die Reaktion entsprechend schneller stattfinden, und die flüssigen Anteile der Ausgangsstoffe werden sich in die Endprodukte verwandeln. Ist nun die verflüssigende oder verdichtende Ursache von der Beschaffenheit, daß sie nach dem Verbrauch des ersten verdichteten Teils neue Mengen der Ausgangsstoffe verdichtet, so werden auch diese schnell reagieren, und so fort; das Ergebnis ist eine Beschleunigung der Reaktion. Eine solche Wirkung seitens des Platins auf die Gase ist ganz wohl möglich [21].

Ich möchte auch mit dieser Darlegung nicht behaupten, daß die Platinkatalysen wirklich auf solche Weise erfolgen, sondern nur eine Möglichkeit betonen, wie sie stattfinden können. Wir hätten dann hier den einfachsten und reinsten Fall der beschleunigenden Zwischenreaktion, auf den ich bereits früher hingewiesen habe.

Wie Prof. Bredig mir jüngst mündlich dargelegt hat, läßt sich an einem flüssigen Mittel, in welchem kleine Massen einer anderen Flüssigkeit suspendiert sind, der Mechanismus einer solchen Beschleunigung erläutern [22]. Wenn diese suspendierte Flüssigkeit die Eigenschaft hat, daß in ihr die Reaktion der vorhandenen Stoffe schneller stattfindet als in der Hauptmasse, so würden zunächst die dort befindlichen Anteile der Reagentien sich umwandeln. Es würde das Produkt in die äußere Flüssigkeit hinausdiffundieren, und ebenso würden neue Mengen der Reagentien hineintreten, da durch die Diffusion die Konzentrationen der verschiedenen Stoffe immer wieder ausgeglichen werden. Es

würde hierdurch nacheinander die ganze Menge der Reagentien den Weg durch die suspendierte Flüssigkeit nehmen und dort reagieren; das Ergebnis ist eine Beschleunigung der Reaktion.

Was hier dargelegt wurde, läßt sich nach Bredig vielleicht auch auf den Fall anwenden, daß der Katalysator im kolloidalen Zustande in der Flüssigkeit vorhanden ist. Bekanntlich hat Prof. Bredig mit seinen Schülern[23] in einer Reihe ausgezeichneter Arbeiten die mannigfaltigen und energischen katalytischen Wirkungen gezeigt und gemessen. welche das von ihm hergestellte kolloidale Platin und andere kolloidale Metalle ausüben können. Auch hat er wiederholt betont, daß die natürlich vorkommenden, so überaus wirksamen Katalysatoren, die Enzyme, sich gleichfalls immer im Zustande kolloidaler Lösung oder Suspension befinden.

Auch diese Betrachtungen haben keinen anderen Anspruch als den, experimentell prüfbare Vermutungen zu sein. Ich möchte aber nicht unterlassen, Ihre Aufmerksamkeit darauf zu lenken, daß erst die Auffassung der Katalysatoren als Beschleuniger es ermöglicht hat, überhaupt solche wissenschaftlich prüfbare Vermutungen aufzustellen. Man versuche einmal, Ähnliches mittels Molekularschwingungen zu erreichen.

4. Die Enzyme[24]. Daß die Verzuckerung der Stärke durch Säuren der durch Malzauszug an die Seite zu stellen ist, war für Berzelius keinem Zweifel unterworfen. Die gleiche Auffassung hatten Payen und Persoz, welche den wirksamen Stoff, die Diastase, isolierten oder wenigstens in konzentrierter Gestalt herstellten. Das gleiche gilt für Liebig und Wöhler, die in einer ausgezeichneten Arbeit die Zersetzung des Amygdalins unter dem katalytischen Einflusse des Emulsins studierten.

Auch haben die neueren Untersuchungen über die Gesetze der Enzymwirkungen meines Erachtens nichts ergeben, was irgendeinen grundsätzlichen Unterschied zwischen beiden Arten der Wirkung aufzustellen Veranlassung gäbe[25]. Im Gegenteil, die bereits erwähnten Arbeiten Bredigs haben weit eingehendere Übereinstimmungen erkennen lassen, als sich vermuten ließ.

Wir werden also in den Enzymen Katalysatoren sehen, welche im Organismus während des Lebens der Zellen entstehen und durch deren Wirkung das Lebewesen den größten Teil seiner chemischen Aufgaben erledigt. Nicht nur Verdauung und Assimilation wird von Anfang bis zu Ende durch Enzyme geregelt, auch die fundamentale Lebenstätigkeit der meisten Organismen, die Beschaffung der erforderlichen chemischen Energie durch Ver-

brennung auf Kosten des Luftsauerstoffes, erfolgt unter entscheidender Mitwirkung von Enzymen und wäre ohne diese unmöglich. Denn der freie Sauerstoff ist, wie bekannt, ein sehr träger Stoff bei den Temperaturen der Organismen, und ohne Beschleunigung seiner Reaktionsgeschwindigkeit wäre die Erhaltung des Lebens unmöglich.

Schon Berzelius hat auf die entscheidende Bedeutung hingewiesen, welche den Enzymen im Haushalte der Lebewesen zukommt. In der Tat, stellen wir die grundsätzliche Frage, was das physiko-chemische Kennzeichen der Lebenserscheinungen ist, so wird die Antwort sein: eine selbsttätig geregelte Beschaffung und Verwendung der chemischen Energie für die Betätigung, Erhaltung und Vermehrung des Lebewesens. Nun haben wir drei verschiedene Mittel, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen: die Temperatur, die Konzentration und die Katalyse. Von diesen dreien ist die erste für den Organismus nicht beliebig einstellbar; ja wir sehen, daß die höheren Tiere, denen besonders verwickelte und fein geregelte Leistungen obliegen, sich von diesem Einflusse ganz frei machen, indem sie thermostatische Vorrichtungen ausbilden, mittels deren sie ihre Körpertemperatur innerhalb enger Grenzen konstant erhalten können. Die Konzentrationen sind vielfach durch die Löslichkeit der Stoffe begrenzt; es bleibt als überall anwendbares Mittel zur Regelung der Reaktionsgeschwindigkeiten nur noch die Anwendung von Katalysatoren übrig, welche allerdings die Aufgabe mit idealer Vollkommenheit zu lösen gestatten.

Ich darf mich in diese physiologischen Fragen nicht vertiefen, wollte aber nicht unterlassen, auf die allgemeine Bedeutung der Katalyse nach dieser Richtung hinzuweisen. Dies scheint mir gerade zu unserer Zeit besonders notwendig. Da die älteren Kenntnisse und Begriffe der Chemie, die sich wesentlich auf die Herstellung und die systematischen und genetischen Zusammenhänge der Stoffe bezogen, und die Gesetze des Gleichgewichts und der Umwandlung derselben außer Betracht ließen, für die Erklärung der physiologischen Erscheinungen sich vielfach als unzulänglich erwiesen haben, so macht sich jetzt eine Auffassung geltend, als sei die Chemie und Physik überhaupt außerstande, zur Lösung des Rätsels vom Leben etwas Entscheidendes beizutragen. Hiergegen möchte ich mit allem Nachdruck darauf hinweisen, daß die physikalische oder allgemeine Chemie, in deren Gebiet diese Fragen zum allergrößten Teile fallen, eine sehr junge

Wissenschaft ist. Diejenigen von Ihnen, welche 1892 die Heidelberger Naturforscherversammlung besucht haben, werden sich erinnern, daß sie sozusagen damals zum ersten Male als eben erwachsenes Fräulein an die Öffentlichkeit trat. Bisher hat sie noch so viel im eigenen Hause zu tun gefunden, daß ihre Betätigung in den Nachbargebieten nur selten hat erfolgen können; auch darf nicht verschwiegen werden, daß manche unberufene Hand die hier vorhandenen Früchte hat pflücken wollen, ohne Verständnis, wie man mit ihnen umzugehen hat. Es ist meine volle, wiederholt ausgesprochene, wissenschaftliche Überzeugung, daß durch die neueren Fortschritte der Chemie der Physiologie eine Entwickelung bevorsteht, welche an Bedeutung der nichts nachgeben wird, welche Liebig seinerzeit durch die erste systematische Anwendung der chemischen Wissenschaft bewirkt hat[26].

Was nun die Eigenschaften der Enzyme anlangt, so sind diese bisher vorwiegend qualitativ untersucht worden. Die quantitative Arbeit stößt auf große Schwierigkeiten, die in der Veränderlichkeit dieser Stoffe liegen, die meist mit dem Verluste der katalytischen Wirkung verbunden ist. Die bisher untersuchten Enzyme zeigen im wesentlichen die chemischen Eigenschaften der Eiweißstoffe, doch sind über die Frage nach ihrer chemischen Natur die Akten noch keineswegs geschlossen[27]. Ich möchte meine Überzeugung dahin aussprechen, daß bei eingehenderer Forschung Übergänge zwischen den eiweißartigen Produkten, an denen bisher Enzymwirkungen nachgewiesen worden sind, und den einfacher zusammengesetzten Stoffen der organischen Chemie sich werden finden lassen. So scheint beispielsweise die katalytische Beschleunigung gewisser Oxydationswirkungen, welche dem Hämoglobin eigen ist, auch in den eiweißfreien Abkömmlingen, insbesondere im Hämatin, noch erhalten zu sein, und eine Verfolgung dieser Verhältnisse in den Abbauprodukten des Blutfarbstoffes wäre von nicht geringem Interesse[28].

In den wenigen Fällen, in denen der Geschwindigkeitsverlauf einer Enzymwirkung einigermaßen einwandfrei studiert worden ist, haben sich widersprechende Resultate gezeigt; während die einen Autoren eine weitgehende Übereinstimmung mit den einfachen Gesetzen gefunden haben, die für die anorganischen Katalysatoren gültig sind, konstatierten die anderen Abweichungen. Einer mir vorliegenden, noch unveröffentlichten Untersuchung, der ich ein großes Zutrauen zu schenken geneigt bin, entnehme ich, daß in der Tat das Zeitgesetz der Enzymwirkung

von[29] dem einfachsten Schema der Reaktionsgeschwindigkeit abweicht; doch ist auch diese Frage noch keineswegs spruchreif.

Die Frage nach dem Umfange der Stoffe, welche durch ein gegebenes Enzym nach einem gewissen Schema verändert (z. B. hydrolytisch gespalten) werden, ist gleichfalls erst in ihren Anfangsstadien begriffen; und es scheinen hier ähnliche Mannigfaltigkeiten vorzuliegen, wie bei den anderen Katalysatoren. Die schönen Untersuchungen von E. Fischer haben gezeigt, daß gelegentlich sehr geringe Verschiedenheiten, welche die heutige Chemie als stereochemische[30] deutet, Verschiedenheiten in der Wirkung eines gegebenen Enzyms verursachen können. Ob dies mit einer etwaigen asymmetrischen Beschaffenheit des Enzyms selbst zusammenhängt oder auf anderen Gründen beruht, scheint mir noch nicht unzweideutig entschieden zu sein.

Meine Herren! Ich muß zum Schlusse eilen. Ich habe Ihnen nicht einigermaßen abgerundete Ergebnisse eines wohluntersuchten Gebietes vorlegen können, sondern habe meine Aufgabe darin suchen müssen, Ihnen weite Gebiete fruchtbaren Landes zu weisen, das nur hier und da die ersten Anfänge systematischer Bebauung zeigt, dessen Fruchtbarkeit und Wichtigkeit aber bereits außerhalb jedes Zweifels steht. Lag dieses Land auch außerhalb der Gebiete, in denen die Chemie der Vergangenheit sich heimisch fühlte, so hat unsere rastlos vorwärtsstrebende Wissenschaft doch jetzt schon begonnen, mit ihren neuen Geräten den neuen Acker fruchtbar zu machen. Daß es nicht nur das chemisch-wissenschaftliche Interesse ist, welches hier die Arbeit dankbar macht, glaube ich Ihnen am Beispiel der physiologischen Anwendungen bereits gezeigt zu haben. Daß aber auch in technischer[31] Beziehung die wissenschaftliche Kenntnis und Beherrschung der katalytischen Erscheinungen unabsehbare Folgen haben muß, tritt schon jetzt bei der mehr zufälligen Anwendung dieses Hilfsmittels hervor. Der letzte große Triumph der deutschen technischen Chemie, die Synthese des Indigos, welche eben die wirtschaftlichen Verhältnisse ganzer Länder umgestaltet, enthält als einen wesentlichen Faktor eine neue Katalyse; die Oxydation des Naphthalins durch Schwefelsäure[32] läßt sich nur bei Gegenwart von Quecksilber genügend schnell und glatt durchführen. Daß die Schwefelsäure selbst sowohl nach dem alten wie dem neuen Verfahren auf katalytischem Wege gewonnen wird, brauche ich nur zu erwähnen. Überlegt man, daß die Beschleunigung der Reaktionen durch katalytische Mittel ohne Aufwand von Energie, also in solchem

Sinne gratis vor sich geht und daß in aller Technik, also auch in der chemischen, Zeit Geld ist, so sehen Sie, daß die systematische Benutzung katalytischer Hilfsmittel die tiefgehendsten Umwandlungen in der Technik erwarten läßt[33].

Meine Herren! Erlauben Sie mir, mit einer persönlichen Erinnerung zu schließen. Als vor vier Jahren das Leipziger physikalisch-chemische Institut in sein schönes, neues Heim übersiedelte, ging ich nicht ohne Sorge der neuen Periode entgegen. Die eben abgeschlossene war so fruchtbar gewesen. Große Gebiete, wie die chemische Dynamik und die Elektrochemie, hatten grundsätzliche Förderungen erfahren, und es schien, als sollte für das neue Heim an Stelle der frischfröhlichen Eroberungszüge ins neue Land nur noch die nüchterne Aufgabe der Durcharbeitung des Gewonnenen übrig bleiben. Da sagte ich mir: ein Stückchen Urwald wenigstens müssen wir haben, und die Lust des Vordringens ins möglichst Unbekannte[34] wollen wir um keinen Preis missen. Und von allen Richtungen, die wir zu diesem Zwecke einschlagen konnten, schien mir keine dankbarer und hoffnungsreicher als die Katalyse. Ich hoffe auch Sie, meine Herren, überzeugt zu haben, daß ich mich in dieser Wahl nicht getäuscht hatte.



Anmerkungen.

Von G. Bredig.

1) Zu S. 19. Die in der Fußnote 1 auf S. 19 zitierte grundlegende Reihe von Abhandlungen von Wilh. Ostwald, betitelt „Studien zur chemischen Dynamik“ (Journ. f. prakt. Chem. [2] **27,** 1 [1883]; **28,** 449 [1883]; **29,** 385 [1884]; **31,** 307 [1885]; **35,** 112 [1887]), wäre ebenfalls einer Herausgabe als Klassikerheft wert gewesen. Diese mußte jedoch jetzt wegen des Umfanges der Abhandlungen und der Ungunst der Zeitverhältnisse vorläufig unterbleiben. Indessen seien unsere Leser ausdrücklich auf jene äußerst lehrreichen Abhandlungen hingewiesen, in welchen Ostwald schon unabhängig von der Ionentheorie von Arrhenius durch mustergültige, ausgedehnte, exakt messende Experimentaluntersuchungen zu dem sicheren Schlusse gekommen war, daß für die verschiedensten chemischen Wirkungen der Säuren in wässerigen Lösungen stets dieselben „spezifischen Affinitätskonstanten“ der Säuren bestimmend sind, welche später nach Aufstellung der Ionentheorie in den „elektrolytischen Dissoziationskonstanten“ der Säuren (vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. **3,** 170 [1889]) ihre wahre Natur enthüllten. Besonders lehrreich und lesenswert ist in dieser Beziehung die Abhandlung Ostwalds über „Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat“ (Journ. f. prakt. Chem. **28,** 449 [1883]). Sie enthält die ersten systematischen, exakten quantitativen Messungen katalytischer Wirkungen und ihrer Abhängigkeit von der Natur des Katalysators und damit den ersten Schritt zur quantitativen Beherrschung der Katalyse. Dort findet sich auch die erste wichtige Gesetzlichkeit auf diesem Gebiete, nämlich der Parallelismus der katalytischen Konstanten der Säuren mit den Konstanten der chemischen Gleichgewichte, an welchen diese Säuren teilnehmen (Teilungsgleichgewichte bei gegenseitiger Verdrängung aus ihren Salzen, Auflösungsvermögen für Calciumoxalat usw.). Die katalytische Hydrolyse der Ester durch Säuren hat Ostwald zuerst entdeckt.

Welche wichtige Rolle der Inhalt der hier abgedruckten bescheidenen „Notiz" in der Geschichte der Ionentheorie gespielt hat, ist von S. Arrhenius selbst geschildert worden (S. Arrhenius, Aus meiner Jugendzeit, Leipzig 1913, Akad. Verlagsges., S. 2 u. 4), ebenso auch aus dem großen Werke von W. Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre (Leipzig 1896), S. 1099 u. f., sowie aus Zeitschr. f. physik. Chem. **69,** S. VI, 1909, und Chemiker-Zeitg. **48,** 603 (1907) ersichtlich. Demnach war Arrhenius zu seiner Ionentheorie zwar anfänglich nicht durch Ostwalds Messungen über Reaktionsgeschwindigkeiten geführt worden, vielmehr hatten ihn eigene Leitfähigkeitsmessungen im Vergleich mit den Messungen von Berthelot über die relative Stärke der Säuren und mit den Aviditätsmessungen von J. Thomsen und W. Ostwald zu dem Schluß geführt, daß die elektrolytische Leitfähigkeit mit der Reaktionsgeschwindigkeit proportional sei, und zwar nur deshalb, weil nach Guldberg und Waage die relativen Aviditäten zweier Säuren sich wie die Quadratwurzeln ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sollten. Das experimentelle Material an direkten Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Säuren aber, das Arrhenius in seinen ersten Abhandlungen verwenden konnte, war äußerst gering (vgl. diese Klassiker Nr. 160, S. 117). Um so wertvoller aber wurde daher das in der vorliegenden „Notiz" veröffentlichte große und durchschlagende Versuchsmaterial Ostwalds, welches nunmehr erst den aus der Abhandlung von Arrhenius wohl zu vermutenden, aber doch eigentlich nicht sicher abzuleitenden Parallelismus von elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirkung der Säuren direkt exakt und ausführlich bewies. Diese neue fundamentale Bedeutung der Ionentheorie für die Chemie wurde erst hierdurch genügend klargelegt.

2) Zu S. 19. Hier würde es anstatt „jedes elektrolytische Atom" genauer wohl heißen: „jeder elektrolytische Äquivalentteil eines Atoms", da ja ein w-wertiges „Atom" eine w-mal größere Elektrizitätsmenge transportiert als ein einwertiges.

3) Zu S. 19. Nach der späteren Entwickelung der Ionentheorie ist eine streng quantitative Proportionalität zwischen Wirkungsgeschwindigkeit (Spalte II u. III der Tabelle) der verschiedenen Säuren und ihrer Leitfähigkeit (Spalte I der Tabelle) nicht zu erwarten, sondern nur eine sehr angenäherte, wie auch der experimentelle Befund in der Tabelle auf S. 21 ergibt. Nach heutigen Anschauungen ist dieser Zusammenhang ungefähr folgender:

Nach Arrhenius (Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig 1901, S. 174) ist die Beziehung zwischen katalytischer Wirkung ς der Wasserstoffionen und ihrer Konzentration m folgende:

$$\varsigma = \alpha \mathrm{m} + \beta \mathrm{m}^2,$$

worin ς die in der Tabelle, S. 21, mit II u. III bezeichnete Geschwindigkeitskonstante ihrer chemisch-(katalytischen) Wirkung und α eine Konstante, welche für alle Säuren gleich ist, bedeuten. Dagegen ist β eine Konstante, die von Säure zu Säure verschieden sein kann. Bei hoher Verdünnung der Säure verschwindet das Glied $\beta \mathrm{m}^2$, und erst bei solcher wird also dann die chemische Wirkungsgeschwindigkeit ς aller wässerigen Säurelösungen streng proportional ihrer Konzentration m an Wasserstoffionen sein. Diese wiederum ist nach Arrhenius

$$\mathrm{m} = \frac{\gamma}{v} = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{v},$$

worin γ den „elektrolytischen Dissoziationsgrad", Λ_v die „molekulare Leitfähigkeit" der Säure bei der angewandten Verdünnung v und Λ_∞ den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit beim Dissoziationsgrad $\gamma = 1$, d. h. bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Ist $\varkappa$ die „spezifische" elektrische Leitfähigkeit der Säurelösung, so ist definitionsmäßig $\Lambda_v = \varkappa v$. Daher wird $\mathrm{m} = \frac{\varkappa}{\Lambda_\infty}$ und bei genügender Verdünnung: $\varsigma = \frac{\alpha \varkappa}{\Lambda_\infty}$. Da Λ_∞ für verschiedene Säuren (nämlich nach Kohlrausch als Summe der „Ionenbeweglichkeiten" des Anions und Kations) sich nur sehr wenig mit der Natur des Anions ändert, so kommt damit die von Arrhenius und Ostwald gefundene, sehr angenäherte Proportionalität zwischen chemischer Reaktionsgeschwindigkeit ς und elektrischer Leitfähigkeit $\varkappa$ der verschiedenen Säurelösungen heraus. Einen besonders schönen Fall von Wasserstoffionenkatalyse siehe W. Fraenkel, Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 202 (1907). Fälle von Hydroxylionenkatalyse in H. Trey, ebenda **22**, 424 (1897); Y. Osaka, **35**, 706 (1900); K. Koelichen, **33**, 129 (1900); F. Francis, Chem. Zentralbl. 1916 I 327; J. Gadamer u. W. Herz, ebenda 1911 II, 67.

Neuere Untersuchungen haben jedoch außerdem noch eine deutlich erkennbare Mitwirkung anderer Einflüsse auf diesen Parallelismus bei der Katalyse ergeben. Vgl. hierüber Arrhenius, Zeitschr. f. physikal. Chem. **4**, 226 (1889); **28**, 317 (1899); **31**,, 197 (1899); H. Goldschmidt, ebenda **70**, 627 (1910); Zeit-

schrift f. Elektrochem. **17,** 684 (1911); Bredig mit Millar u. Braune, ebenda **18,** 535 (1912); Snethlage, ebenda **18,** 539 (1912); Bredig u. M. Enderli, ebenda **20,** 489 (1914); H. M. Dawson u. Th. W. Crann, Chem. Zentralbl. 1917, I, 842; H. S. Taylor u. H. W. Close, ebenda 1918, I, 179; Zeitschr. f. Elektrochemie **20,** 201 (1914); H. C. S. Snethlage, Zeitschr. f. physikal. Chem. **85,** 211 (1913); **90,** 1, 139 (1915); J. N. Brönsted, ebenda **102,** 169 (1922); Bror Holmberg, ebenda **79,** 147 (1912); Acree, Amer. Chem. Journ. **48,** 352 (1912).

4) Zu S. 19. Es sind dies die im Klassikerbändchen Nr. 160 übersetzt abgedruckten zwei Abhandlungen von Sv. Arrhenius.

5) Zu S. 22. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Zuckerinversion vgl. W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie, n. F. **29,** 401 (1884). Siehe auch L. Wilhelmy, Klassiker No. 29. Die Literatur der späteren Arbeiten findet man unter „Zuckerinversion" in den beiden Sachregistern der Zeitschr. f. physikal. Chemie zu den Bänden 1—24 und 25—50. Vgl. insbesondere die Arbeiten von Arrhenius, J. E. Trevor, W. A. Smith (Schmidt), W. Palmaer, E. Cohen.

6) Zu S. 22. Vgl. W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre (Leipzig 1896), S. 1103 u. f.

7) Zu S. 23. Über die geschichtlichen Zusammenhänge vgl. ausführlicher besonders die anschauliche Darstellung bei Wilh. Ostwald, Werdegang einer Wissenschaft (Leipzig 1908), S. 274 u. f., und dessen Nobelpreisrede „Über Katalyse" (Leipzig 1911), sowie die hervorragende und gediegene Darstellung von E. Abel, Zeitschrift f. Elektrochemie **19,** 933 (1913), ferner auch das mit sehr kritischer Vorsicht zu benützende, aber ungeheuer fleißig zusammengestellte Werk „Die Katalyse" von G. Woker, I u. II (Stuttgart 1910/15). Siehe ferner über Katalyse zur ersten Einführung: W. Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung (Stuttgart 1906), ferner die in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 6 im Artikel „Katalyse" von Bredig besonders S. 688 angegebene Literatur. (Dieser Artikel wird weiter unten stets mit „U. B." zitiert werden.) Neuerdings sind noch, für deutsche Leser zurzeit aber fast unzugänglich, erschienen die Zusammenstellungen: „Catalytic Action" von K. George Falk (Neuyork 1922, Chemical Catalog Comp.); „Catalysis in Theorie and Practice', von Eric K. Rideal u. Hugh S. Taylor (London 1919, Macmilian); sowie Faraday-Society: „Catalysis with special reference to newer theorie of chemical action", 1922.

8) Zu S. 23. Vgl. Berzelius, Jahresbericht **15**, 237 (1836).

9) Zu S. 25. Vgl. hierzu: Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (2. Aufl., Leipzig), II (2), S. 705—784; Derselbe, Zeitschr. f. physikal. Chem. **22**, 289 (1897); B. Moore, ebenda **12**, 545 (1893), ferner G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903), S. 131 u. f. — Andere Literatur siehe bei W. Nernst, Theoretische Chem. (8. Aufl., Stuttgart 1921), S. 662.

10) Zu S. 28. Dies hängt zusammen mit dem Satze, daß der Katalysator, wenn er bei seiner Wirkung nicht verbraucht wird, auch keine Arbeit leisten und daher auch das Gleichgewicht, dem die Reaktion zustrebt, nicht verändern kann, also nach einem bekannten Satze auch nicht das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden einander entgegengerichteten Vorgänge, zwischen denen sich das Gleichgewicht herstellt. Daher muß ebenso wie die eine Reaktion auch die umgekehrte von demselben Katalysator beschleunigt werden, also z. B. die Synthese eines Stoffes ebenso wie seine Spaltung, wenn echte Gleichgewichte dabei erreicht werden. Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (2. Aufl., Leipzig II [2], 498); van 't Hoff, Vorlesungen über theor. u. physikal. Chem. (2. Aufl., Braunschweig 1901), I, 211; ferner Bredig in Spiro-Ashers Ergebn. d. Physiol., I, S. 171/174 (1902) u. U. B., S. 667.

11) Zu S. 18 und 29. Ostwald meint in den letzten beiden Zeilen auf S. 18, daß die chemische Energie sicher nicht von der „Natur einer kinetischen Energie oder lebendigen Kraft" sein könne, wie aus dem Zusammenhange hervorgeht. — Ostwalds Definition eines Katalysators auf S. 29 ist zu Unrecht zuweilen dahin mißverstanden worden, als dürfe sich letzterer überhaupt während seiner Wirkung nicht ändern. Deshalb hat Bredig (U. B., S. 670, und in Spiro-Ashers Ergebnissen d. Physiol., I, 192 (1902) sowie Zeitschr. f. Elektrochem., **9**, 735 [1903]) die Definition eines Katalysators dahin erweitert, daß Katalysen auch dann noch vorliegen, wenn der Katalysator dabei verändert wird. Nur darf die dabei veränderte Menge desselben nicht ein ganzzahliges, einfaches oder mehrfaches Multiplum seines gewöhnlichen chemischen Äquivalentgewichtes im Verhältnis zu den Mengen der von ihm „katalysierten", d. h. in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußten Stoffe, der sogenannten „Substrate", sein. Liegt dagegen ein solcher Fall vor, so haben wir es mit sogenannten „gekoppelten" Reaktionen zu tun. Vgl. über letztere und die Übergänge zwischen Katalysen und gekoppelten Reaktionen bei

loser Koppelung Bredig, U. B., S. 668/670 sowie die dort genannte Literatur, namentlich W. Ostwald, Zeitschr. f. physikalische Chemie **34,** 248 (1900); R. Luther und N. Schilow, ebenda **42,** 641 (1903); **46,** 777 (1903); C. Engler und R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chem. **59,** 327 (1909).

12) Zu S. 30. Vgl. N. Menschutkin, Zeitschr. f. physikal. Chem. **6,** 41 (1890); H. v. Halban, ebenda **67,** 129 (1909); **84,** 146 (1913). Andere Literatur U. B., S. 682, sowie P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen (Handb. d. angew. physikal. Chem. XIII, Leipzig 1923), S. 399 u. f.

13) Zu S. 30. Beispiele hierzu U. B., S. 666, sowie die Lehrbücher über „Fermente" oder „Enzyme".

14) Zu S. 30. Über Chr. F. Schönbein vgl. G. W. A. Kahlbaum u. E. Schaer, Monogr. z. Gesch. d. Chem., Heft 4 u. 6 (Leipzig 1899/1901); C. Engler u. Weißberg, Stud. über d. Vorgänge der Autoxydation (Braunschweig 1904); G. Bodländer, Über langsame Verbrennung (Stuttgart 1899), sowie mit einiger Auswahl auch bei G. Woker, Katalyse I.

15) Zu S. 31. Über diese Frage siehe Material U. B., S. 674 u. 677.

16) Zu S. 31. E. Abel (Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 705 [1912]; **19,** 480 [1913]; Wiener Monatsh. **34,** 425 u. 821 [1913]; Ber. d. D. Chem. Ges., **54,** 1407 [1921]) zeigte z. B. in der Tat, daß Natriumthiosulfat von Hydroperoxyd unter der katalytischen Wirkung von Jodionen zu Tetrathionat, dagegen unter der katalytischen Wirkung von Molybdänsäure zu Sulfat oxydiert wird. Ebenso zeigt nach P. Sabatier (Katalyse in der organ. Chem. [Leipzig 1904], z. B. S. 240) Isobutylalkohol verschiedene Zerfallsreaktionen, je nachdem, ob man Kupfer oder Tonerde oder Urandioxyd als Katalysator anwendet. Andere Fälle siehe z. B. bei K. W. Rosenmund, Ber. d. D. Chem. Ges., **54,** 2039 (1921); R. Willstätter, ebenda **56,** 1406 (1923); W. D. Bancroft, Chem. Zentralbl. 1921, I, 317, und schließlich U. B., S. 679.

17) Zu S. 35. Vgl. hierzu die in der ausgezeichneten Übersicht von E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochem. **19,** 935 u. f. sowie die bei U. B., S. 668—670 für Zwischenreaktionen genannte Literatur sowie G. Woker a. a. O. im Sachregister unter „Zwischenreaktionskatalysen". Über den Bleikammerprozeß siehe J. Wolff in Ullmanns Enzyklop. d. Techn. Chemie **10,** S. 203/07 (1922); M. Trautz, Zeitschr. f. physikal. Chem. **47,** 513 (1904); M. Bodenstein, **100,** 68 (1921); Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **31,** 145 (1918).

18) Zu S. 35. Die negative Katalyse ist in vielen Fällen durch Herabsetzung der Konzentration eines bereits vorhandenen gelösten oder Verminderung der wirksamen Oberfläche eines bereits vorhandenen festen, „positiv" wirkenden Katalysators erklärlich. Vgl. U. B., S. 671, insbesondere A. Titoff, Zeitschr. f. physikal. Chem. **45**, 641 (1903).

19) Zu S. 36. Vgl. z. B. Th. Sl. Price, Zeitschr. f. physikal. Chem. **27**, 499 (1898); J. Brode, ebenda **37**, 290 (1901).

20) Zu S. 36. Vgl. z. B. R. Ihle, ebenda **19**, 577 (1896); U. B., S. 681.

21) Zu S. 38. Dieser Gedanke findet sich schon bei Faraday (diese Klassiker Nr. 87, S. 25), Liebig u. Lemoine. Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., II (2), S. 498; van 't Hoff, Vorlesungen über theor. u. physikal. Chem. (2. Aufl., Braunschweig 1901), I, 212: Bredig, Zeitschr. f. physikal. Chem. **31**, 348 (1899); Kruyt u. van Duin, Chem. Zentralbl. 1921, III, 699. — Das Rätsel der Platinkatalyse und verwandter Erscheinungen ist übrigens trotz vielfacher hundertjähriger Arbeit bis heute nicht gelöst. Vgl. z. B. H. Wieland, Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 2354 (1921); K. A. Hofmann, ebenda **55**, 573, 1265 (1922); **56**, 1456 (1923); Bancroft, Chem. Zentralbl. 1921—1923, sowie die genannten Werke von Falk und Rideal u. Taylor.

22) Zu S. 38. Vgl. Bredig, Anorganische Fermente, Habil. Schrift, Leipzig 1901, S. 92.

23) Zu S. 39. Über „Anorganische Fermente" siehe Bredig mit R. Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physikal. Chem. **31**, 258 (1899); mit K. Ikeda, ebenda **37**, 1 (1901); mit W. Reinders, ebenda **37**, 323 (1901); mit G. A. Brossa, ebenda **66**, 162 (1909); mit M. Fortner, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 798 (1904); E. B. Spear, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 195 (1908); F. Sommer, Zeitschr. f. physikal. Chem. **70**, 34 (1910); J. Weinmayr, Ann. d. Physik, Boltzmannband 1904, S. 839; J. Teletow, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 581 (1906); Toda, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 548 (1914); A. Marck, Gedenkboek f. van Bemmelen 1910, S. 342; G. Bredig, „Altes u. Neues v. d. Katalyse", Biochem. Zeitschr. **6**, 283 (1907). Siehe daselbst auch die katalyt. Untersuchungen von E. Stern (Cyanionenkatalyse), E. Spitalsky (Chromatkatalyse), J. H. Walton (Jodionkatalyse), E. Wilke u. v. Antropoff (pulsierende Katalyse) usw.

24) Zu S. 39. Vgl. E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. II (Berlin-Wien 1915): R. O. Herzog, Physikal. Chem. d. Fermente

in C. Oppenheimers „Fermente u. ihre Wirkungen" (Jena, 4. Aufl. 1913); E. Stern in Oppenheimers Handbuch d. Biochemie (Jena 1923), 2. Aufl. II, S. 111; R. Hoeber, Physikal. Chemie der Zelle u. der Gewebe (Leipzig 1922); S. G. Hedin, Grundzüge der physikal. Chemie u. ihre Beziehungen z. Biologie (Wiesbaden 1915); W. M. Bayliss, Das Wesen der Fermentwirkung (Dresden 1910); Bach, Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chem. **5,** 326 (1917); H. v. Euler, Chemie d. Enzyme (München 1920); Ber. d. D. Chem. Ges. **55,** 3583; R. Willstätter, ebenda **55,** 3601 (1922).

25) Zu S. 39. Es ist das große Verdienst von W. Ostwald, daß er die jahrzehntelangen, mehr oder weniger starken Abneigungen und Mißerfolge der Chemiker und Biologen, die Enzyme nach dem Vorgange von Berzelius als Katalysatoren zu betrachten, bekämpft hat. Vgl. z. B. Zeitschr. f. physikal. Chem. **34,** 509 (1900); **47,** 127 (1904) mit den älteren und mit den heutigen Darstellungen über die Wirkung und die Chemie der Enzyme. Als charakteristisch sei ein Teil der Besprechung Ostwalds (Zeitschr. f. physikal. Chem. **29,** 190 (1899) über das seinerzeit ausgezeichnete Werk von E. Duclaux, Traité de Microbiologie, II (Paris 1899) hier wiedergegeben. W. Ostwald schreibt:

„Von jeher haben Biologen ebenso wie Chemiker, die biologischen Fragen nahestanden, auf die außerordentlich große Bedeutung hingewiesen, die den katalytischen Erscheinungen für das Verständnis des chemischen Teiles der Lebenserscheinungen zukommt, ohne daß diese Hinweise die entsprechende Folge gehabt hätten. Dies kann nicht an dem mangelnden Interesse gelegen haben; sind doch jene Äußerungen ein Beweis dafür, daß das Interesse vorhanden war. Es lag vielmehr daran, daß man die katalytischen Vorgänge nicht wissenschaftlich zu nehmen wußte. Sie standen so abgesondert von dem übrigen Inhalte der Chemie da, daß sogar jetzt die Zeit noch nicht vorüber ist, wo in den Augen angesehener Fachgenossen jemand, der von katalytischen Vorgängen spricht oder schreibt, dadurch ein bedauerliches Zeichen unwissenschaftlichen Sinnes gibt, und wo eine solche Erscheinung als ‚erklärt' registriert wird, wenn es gelungen ist, irgendwelche hypothetische Zwischenreaktionen zu erdenken, durch welche der katalytisch wirksame Stoff als chemisch beteiligt in den Vorgang einbezogen werden kann.

Unter den vielen Fortschritten, die wir der Entwicklung der allgemeinen Chemie verdanken, ist nun auch die Klärung der Auffassung zu nennen, die diese Vorgänge erfahren haben. Wir

wissen jetzt, daß eine energetische Vorausbestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten einer Reaktion nicht möglich ist, und daß daher in dieser Beziehung eine Freiheit besteht, über die durch Katalysatoren verfügt werden kann.

Das vorliegende hervorragende Werk hat nun die Wirkung der organischen Katalysatoren, die der lebende Organismus so mannigfaltig entwickelt, der Diastasen, wie sie nach dem erstentdeckten derartigen Stoffe hier genannt werden, zum Gegenstande, und es muß alsbald hervorgehoben werden, daß die Gesichtspunkte, unter denen das reiche Material behandelt wird, von erfreulich moderner Beschaffenheit sind. Wenn auch der fundamentalste dieser Gesichtspunkte, nämlich der, daß durch Mitwirkung einer Diastase keine Reaktion eintreten kann, welche nicht auch ohne diese Mitwirkung stattfinden könnte (wenn auch zuweilen nur mit sehr geringer Geschwindigkeit), nicht so oft und energisch ausgesprochen wird, wie es gegenüber den Irrtümern auf diesem Gebiete erwünscht wäre, so tritt er doch oft genug hervor, um von dem aufmerksamen Leser nach Gebühr gewürdigt werden zu können. Auch die daraus sich ergebende Definition eines Katalysators als eines Stoffes, der die Reaktionsgeschwindigkeit eines Vorganges verändert, findet sich ausgesprochen. In der Tat ist dieser Satz (auf dessen erste Formulierung der Ref. Anspruch macht) der Schlüssel für die wissenschaftliche Bewältigung des Gebietes der katalytischen Erscheinungen.“

In der großen Vortragsreihe, welche die Deutsche Chemische Gesellschaft (Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. **55**, S. 3583 u. f. [1822]) durch H. v. Euler, R. Willstätter, C. Neuberg u. H. Wieland veranstaltet hat, ist jedoch der Tätigkeit W. Ostwalds und seiner Schule bei der Klärung der Begriffe auf diesem Gebiete mit keinem Worte gedacht.

26) Zu S. 41. Diese Voraussage hat sich weitgehend bestätigt. Viele Rätsel des Lebens lassen sich zwar sicherlich nicht restlos aus den heute bekannten physikalischen und chemischen Prinzipien erklären, aber auf wichtigen Gebieten der tierischen und pflanzlichen Physiologie ist heute ohne Mitwirkung physikalisch-chemischer Forschung eine erfolgreiche Arbeit nicht mehr möglich. Vgl. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. II (4. Aufl., Berlin 1921); R. Hoeber, Physikal. Chemie der Zelle u. der Gewebe (Leipzig 1914); Sv. Arrhenius, Immunochemie (Leipzig 1907); J. Loeb, Dynamik der Lebenserscheinungen (Leipzig 1906); E. Cohen, Vorträge f. Ärzte über physikal. Chemie (Leipzig

1907); H. Freundlich, Kapillarchemie (2. Aufl., Leipzig 1922); L. Michaelis, Praktikum d. physikal. Chemie f. Mediziner u. Biologen (Berlin 1921); Wo. Ostwald, Welt der vernachlässigten Dimensionen (8. Aufl., Dresden 1922) u. a.

27) Zu S. 41. Über die chemische Natur der Enzyme vgl. Willstätter, Ber. d. D. Chem. Ges. **55,** 3601 (1922).

28) Zu S. 41. Die Vermutung Ostwalds, daß das Hämoglobin bzw. seine Abkömmlinge Oxydationskatalysatoren seien, ist in vielen Fällen irrig. Das Oxyhämoglobin ist nur der Sauerstoffträger, also das „Substrat" (Objekt) der Katalyse, nicht aber der Katalysator selbst. Vgl. G. Senter, Zeitschr. f. physikalische Chemie **44,** 270 (1903).

29) Zu S. 42. Vgl. V. Henri, Zeitschr. f. physikal. Chem. **39,** 194 (1902); **51,** 19 (1905); Lois générales de l'action des diastases Thèse (Paris 1909); M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 414 (1909); mit Dietz, ebenda **12,** 605 (1906); W. Dietz, Zeitschrift f. physiol. Chem. **52,** 279 (1907); L. Michaelis u. Menten, Biochem. Zeitschr. **49,** 333 (1913); mit Davidsohn, ebenda **35,** 386 (1911); R. O. Herzog, Physikal. Chemie d. Fermente (in Oppenheimers Fermente, 4. Aufl. 1913); E. Stern in Oppenheimers Handbuch d. Biochemie, 2. Aufl. (Jena 1923) II 112. — Die Frage, ob für die Zeitgesetze der Enzymwirkung diejenigen der homogenen oder diejenigen der heterogenen Systeme bzw. die von Suspensionen und Kolloiden gelten, wird je nach der Eigenart des Enzyms verschieden zu beantworten sein, da hier allerhand Zwischenstufen des Zustandes der Enzyme und des Reaktionsmechanismus (insbesondere Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit) möglich sind. Vgl. auch Willstätter, Ber. d. D. Chem. Ges. **55,** 3609 (1922) und Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. **12,** 581 (1906). Auch der Reinheitsgrad des Enzyms, der in der Natur sicherlich nur ein sehr geringer ist, sowie der Wasserstoffionen- bzw. Hydroxylionengehalt des Mediums spielen oft eine sehr große Rolle. Zu letzterem vgl. Bredig mit Müller von Berneck, Zeitschr. für physikal. Chem. **31,** 303 (1899); mit W. Reinders, ebenda **37,** 327 (1901), sowie vor allem die wichtigen Arbeiten von Sörensen (Biochem. Zeitschr. **21,** 131 [1909]) und von L. Michaelis und seiner Mitarbeiter (ebenda **53,** 320 [1913]). Mögen die Enzyme als makro- oder mikroheterogene Systeme, als Suspensionen, als Kolloide oder als echte Lösungen auftreten, mögen sie bei ihrer Wirkung gleichzeitig Teilnehmer von Gleichgewichten, Elek-

trolyte oder Ampholyte sein, jedenfalls hat Bredig an den verschiedenartigsten Modellsystemen in homogenen und heterogenen Systemen zeigen können, daß gewöhnliche Katalysatoren dieselben Erscheinungen bis in viele Einzelheiten zeigen wie die Enzyme. Vgl. Biochem. Zeitschr. **6,** 321 (1907); Spiro u. Ashers Ergebn. d. Physiol. 1, 212 (1902); mit P. F. Ripley, Ber. d. D. Chem. Ges. **40,** 4016 (1907), mit R. A. Joyner, Zeitschr. f. Elektrochem. **24,** 285 (1918).

30) Zu S. 42. Über die Frage der Spezifität der Enzyme vgl. Emil Fischer, Ber. d. D. Chem. Ges. **54,** Sonderheft, S. 375 (1921), sowie die erwähnten Lehrbücher der Enzymchemie, insbesondere Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. (4. Aufl.), II, S. 315 u. f., 330 u. f.; R. O. Herzog-Oppenheimer, Fermente, S. 915 u. f.; E. Stern-Oppenheimer a. a. O. S. 157. Ganz analoge stereochemische Verschiedenheiten sind auch bei Katalysatoren bekannter Zusammensetzung neuerdings nachgewiesen worden; vgl. hierzu die Arbeiten von G. Bredig, U. B., 678/679; mit K. Fajans, Ber. d. D. Chem. Ges. **41,** 752 (1908); Zeitschr. f. physikal. Chem. **73,** 25 (1910); mit H. J. M Creighton, ebenda **81,** 543 (1913); mit P. S. Fiske, Biochem. Zeitschr. **46,** 7 (1912). Siehe auch van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume (3. Aufl. 1908), S. 41, 52, 138.

31) Zu S. 42. Vgl. U. B., S. 683.

32) Zu S. 42. Nach E. Sapper. Vgl. Ber. d. D. Chem. Ges. **33,** Sonderheft, Anlage V, S. LXXX (1900); Zeitschr. f. physikal. Chem. **46,** 502 (1903).

33) Zu S. 43. Vgl. auch Bredig, Chemische Denkmethoden, S. 40 (Leipzig 1923).

34) Zu S. 43. Noch heute (1923) zeigt das Gebiet der Katalyse in der Tat große und wichtige ungelöste Probleme, die zur Forscherarbeit einladen, wie z. B. über die Wirkung des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die katalytische Wirkung der Metalle, der Enzyme, der Wasserstoff- und der Hydroxylionen und vieles mehr.





